Untersuchungen

über

den Einfluss der Masse

auf die

Chlorirung brennbarer Gase.

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung

der

Doctor-Würde

vorgelegt

der naturwissenschaftlichen Facultät

der

Eberhard-Carl-Universität zu Tübingen

von

Adolph Römer

aus Calw.

Mit 2 Holzschnitten.

Cannstatt.

Druck von Louis Bosheuyer's Buchdruckerei.

1885.

Untersuchungen

über

den Einfluss der Masse

auf die

Chlorirung brennbarer Gase.

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung

der

Doctor-Würde

vorgelegt

der naturwissenschaftlichen Facultät

der

Eberhard-Carl-Universität zu Tübingen

von

Adolph Römer

aus Calw.

Mit 2 Holzschnitten.

Cannstatt.
Druck von Louis Bosheuyer's Buchdruckerei.
1885.

Vorliegende Arbeit wurde im Hauptlaboratorium der Universität zu Tübingen ausgeführt.

Meinen beiden hochverehrten Lehrern „Herrn Professor Dr. v. Marx am Polytechnikum zu Stuttgart“ und „Herrn Professor Dr. Lothar Meyer zu Tübingen“, welche meine wissenschaftliche Ausbildung geleitet haben, Herrn Professor Dr. L. Meyer insbesondere noch für seinen ausgezeichneten Rat und die unermüdliche Unterstützung, welche er mir bei dieser Arbeit jederzeit zu Teil werden liess, an dieser Stelle den innigsten Dank auszudrücken, ist mir eine angenehme Pflicht.

„Herrn Professor Dr. Karl Seubert,“ welcher mich in liebenswürdigster Weise durch Ausführung eines Teils der gasometrischen Analysen unterstützte, meinen herzlichsten Dank zu sagen, fühle ich mich ebenfalls verpflichtet.

Inhalts-Übersicht.

Einleitung. Das Guldberg-Wuage'sche Gesetz und seine Anwendung auf Reactionen gasförmiger Körper . . . 9

Apparate zur Untersuchung der Einwirkung von Chlor auf einfache reine Gase und deren Gemische. Apparat ohne Benützung von conc. Schwefelsäure als Sperrflüssigkeit für Chlor. — Apparat mit Benützung von conc. Schwefelsäure als Sperrflüssigkeit für Chlor. 12

Darstellung der angewendeten Gase. Wasserstoff, Kohlenoxyd, Propan, Grubengas, Propylen, Äthylen, Acetylen und Chlor. Wahrscheinliche Existenz von gasförmigen Kohlenwasserstoffen mit relativ grösserem Kohlenstoffgehalt als das Acetylen. Berichtigung einiger Angaben über das Acetylen. 18

Versuche über die Einwirkung von Chlor auf reine Gase und auf Benzol. Verschiedenheit des Verhaltens der einzelnen Gase gegen Chlor im Dunkeln. Analoges Verhalten des Benzols und der Kohlenwasserstoffe $C_n H_{2n} + 2$ gegen Chlor im Dunkeln. 23

Versuche über die Einwirkung von Chlor auf Gemenge zweier brennbaren Gase. Berechnung der Versuche. Tension des Propylchlorids und eines Propylchlorid-Wassergemenges zw. 0° und 20°. Zusammenstellung der Versuche. Unmöglichkeit einer directen Anwendung des Guldberg-Waage'schen Gesetzes auf dieselben auch in der für nicht umkehrbare Reactionen gültigen Form, infolge von Inductions-Unterschieden der einzelnen Gase 30

Versuche über die Induction der verschiedenen Gase. Auffallendes Verhalten des Acetylens. Explosivität von Acetylen-Chlorgemischen. 48

Zusammenfassung der wesentlichsten Resultate . . . . 50—51

Einleitung.

Nachdem die am Ende des vorigen und am Anfang dieses Jahrhunderts gepflegten Untersuchungen und Betrachtungen über das Wesen der chemischen Affinität lange Zeit vernachlässigt worden, sind dieselben allmählich wieder in Aufnahme gekommen. Namentlich wurden Affinitäts-Messungen während der letzten Jahre für eine Reihe von Stoffen ausgeführt. — Zunächst haben dieselben dargethan, dass die alte Berthollet'sche[1]) Lehre über den chemischen Umsatz in einer unseren atomistischen Anschauungen angepassten Form, in welche Guldberg und Waage[2]) sie gebracht haben, den thatsächlichen Verhältnissen nahezu in allen Punkten entspricht. —

Die Wirkung eines Stoffes wird darnach als proportional der Anzahl seiner in der Raumeinheit enthaltenen Atome resp. Äquivalente betrachtet, die Wechselwirkung mehrerer ist also proportional dem Produkt der Äquivalente aller auf einander einwirkenden Stoffe. Sind p Äquivalente des einen und q des andern Stoffes in der Volumeinheit, so wird die Wirkung dargestellt durch k. p. q, wo k an sogenannten Affinitäts-Coefficienten, eine von der Art der Atome oder Radikale abhängige, bei gleicher Temperatur und sonst gleichen äusseren Bedingungen constante Grösse bezeichnet.

Jeder Vereinigung von Atomen geht in der Regel eine Trennung voraus. Es ist daher anzunehmen, dass bei einer Reaction stets zwei einander entgegengesetzte Kräfte sich geltend machen, eine die Reaction bewirkende und eine sie hindernde und dass dadurch zwei einander entgegengesetzte Prozesse erzeugt werden, die bewirken, dass die Umsetzung nur bis zu einem gewissen Grad vor sich geht, bei welchem ein Gleichgewichtszustand vorhanden sein

[1]) Rech. sur les lois de l'aff. Paris an IX. Ess. de stat. chim. 1803.

[2]) Etud. s. les affinit. chim. Programm de l'univers. Christiania 1867.

wird, der wohl so zu denken ist, dass bei ihm in derselben Zeit ebensoviele Teilchen in dem einen, wie in dem andern Sinne umgesetzt werden, die Anzahl der Teilchen jeder Art also keine Veränderung erleidet.

Ist nun $A + B' = A' + B$ der Ausdruck einer Reaction, in welchem A eine Verbindung bedeutet, welche durch den Einfluss von B' in A' verwandelt wird, während gleichzeitig B' in B übergeht, so wird der entgegengesetzte Prozess durch $A' + B = A + B'$ dargestellt. Sind die in der Raumeinheit enthaltenen Mengen $p\,A + q\,B + p'\,A' + q'\,B'$, so werden in dem einen Sinne k. p. q' Teilchen, im andern Sinne k' p' q umgesetzt werden; Gleichgewichtszustand wird vorhanden sein, wenn k. p. q' = k'. p'. q ist. Kennt man das Verhältnis der beiden Verwandtschafts-Coefficienten k u. k' für bestimmte Bedingungen, so müssen sich damit die Mengen der vorhandenen Verbindungen für jeden durch Veränderung der Mengenverhältnisse hervorgerufenen Gleichgewichtszustand berechnen lassen.

Bei geeigneter Einrichtung der Versuche ist $\frac{k}{k'}$ experimentell bestimmbar. Wo es bisher ermittelt wurde, wie bei den Arbeiten von M. Berthelot und Péan de St. Gilles[1]), sowie denen von Menschutkin[2]) über Esterbildungen, ferner bei den Untersuchungen von J. Thomsen[3]) und E. Ostwald[4]) über die Verteilung einer zur Sättigung beider unzureichenden Menge Basis auf 2 Säuren, stimmen die mit den gefundenen Werten ausgeführten Berechnungen und die Beobachtungen für die verschiedensten Mengenverhältnisse vollständig überein, woraus die Richtigkeit der gemachten Voraussetzung über den Verlauf der Umsetzungen und die richtige Bestimmung des Verhältnisses der Affinitäts-Coefficienten erhellt. — Es ist aber für alle Reactionen, wenn sie dem Guldberg-Waage'schen Gesetze folgen sollen, die Möglichkeit einer vollständig ungehinderten Bewegung der Molekeln, eines steten Ausgleichs der Kräfte vorausgesetzt. Daher wird zunächst nur da, wo alle Körper (wie in den angeführten Beispielen) in gelöstem, und möglicherweise, wo alle in gasförmigem Zustand sich befinden, der Verlauf einer Reaction demselben entsprechen können, während wir für die ihren Aggregatzustand ändern-

---

[1]) Ann. chim. phys. [3] 1862 T. 65 p. 385, T. 66 p. 5.

[2]) Liebigs Ann. 1879 Bd. 195 S. 334, Bd. 197 S. 193.

[3]) Pogg. Ann. 1869 Bd. 138 S. 65—102, Therm. Unters. I S. 97 ff.

[4]) Pogg. Ann. 1876 Erg. Bd. 8 S. 154. Seit 1877 mehrere Veröffentlichungen im Journ. für prakt. Chemie.

den Stoffe, da sie infolge solcher Änderungen mehr oder weniger ausser Wirkung treten, nicht die ganze vorhandene Menge, sondern nur einen von den jeweiligen Umständen abhängigen Teil derselben als „wirkende Masse“ werden in Rechnung zu bringen haben. — Mit Ausnahme der Reactionen gasförmiger Körper hat die Erfahrung diese Annahme vollständig bestätigt.

Bei der Verpuffung zweier brennbaren Gase (meistens Kohlenoxyd und Wasserstoff) mit einer zur vollständigen Verbrennung beider unzureichenden Menge Sauerstoff haben nämlich Bunsen[1]), E. v. Meyer[2]), Horstmann[3]) u. K. Bötsch[4]) Resultate gefunden, welche nicht ganz unwahrscheinlich machten, dass diese Reactionen trotz der eintretenden Aggregatzustandsänderungen, doch im Sinne der oben entwickelten Formel verlaufen. Sie fanden in allen Fällen eine Verteilung des Sauerstoffs auf beide Gase, wobei stets eine Vermehrung des einen Gases auch eine Zunahme seines Verbrennungsproduktes bewirkte. Wenn dieselbe auch nirgends genau der Formel entsprach, so lag es nahe, wie Horstmann[5]) es that, die Abweichungen aus sekundären Erscheinungen zu erklären, besonders durch die Annahme, es finden neben dem hauptsächlich vor sich gehenden Prozess

$$2H_2 + O_2 = 2H_2O$$
$$2CO + O_2 = 2CO_2$$

infolge der hohen Temperatur noch andere, wie

$$H_2 + CO_2 = H_2O + CO$$
$$CO + H_2O = CO_2 + H_2 \text{ statt,}$$

was auch in der That der Fall sein mag.

Allein auf Grund solcher Vermutungen die Frage über den Verlauf dieser Reactionen als endgültig entschieden zu betrachten, konnte nicht statthaft erscheinen, und so habe ich auf Veranlassung und unter Leitung meines hochverehrten Lehrers des Herrn Professor Dr. Lothar Meyer in Tübingen es unternommen, dieselbe einer neuen Prüfung aus etwas veränderten Gesichtspuncten zu unterziehen.

Zunächst wollte ich mit Sicherheit festzustellen versuchen, ob in der That die Guldberg-Waage'sche Formel, wie sie für Reactionen in Lösungen gilt, auch auf Reactionen gasförmiger Stoffe anwendbar

---

1) Ann. Chem. Pharm. 1853 Bd. 85, S. 137. „Gasom. Meth.“ 2. Aufl. § 340.
2) Journ. f. prak. Chemie [2] Bd. 10, S. 273, Bd. 13, S. 125, Bd. 18, S. 290.
3) Ann. chem. Pharm. 1878 Bd. 190, S. 228. B. d. deutschen chem. Ges. 1877, S. 102b, 1879 S. 64.
4) Inaug. Diss. Tüb. 1881. Ann. chem. Pharm. 1883 Bd. 210, S. 207.
5) Ber. der deutsch. chem. Ges. 1879, 65 ff. 1877, S. 1627.

ist, um dann eventuell für eine Reihe von Umsetzungen die Affinitätscoefficienten zu bestimmen.

Die gemachten Erfahrungen liessen annehmen, dass mittelst des seitherigen Verfahrens „der Verpuffung der Gase“ kein genügender Erfolg zu erzielen sei. Es schien daher geboten, einen andern Weg einzuschlagen.

Bekannt ist, dass Chlor im Licht auf alle brennbare Gase einwirkt; die Reactionen, welche dabei vor sich gehen, sind denen, welche bei der Verbrennung mit Sauerstoff stattfinden, vollständig analog, verlaufen aber unter der Einwirkung von diffusem Tageslicht ganz ruhig, ohne die heftigen Erscheinungen, welche stets eine Verpuffung begleiten.

In der Anwendung von Chlor statt Sauerstoff glaubte ich daher eine Methode gefunden zu haben, von der sicherere Resultate zu erwarten waren, und so untersuchte ich während der letzten zwei Jahre die Einwirkung von Chlor auf eine Reihe von einfachen Gasen und Gasgemischen.

Die im Laufe dieser Zeit ausgeführten Versuche sind in vorliegender Abhandlung niedergelegt.

Zunächst möge eine Beschreibung der zur Beobachtung und Messung dieser Reactionen von mir hergestellten Apparate folgen.

Apparate zur Bestimmung der Einwirkung von Chlor auf brennbare Gase und deren Gemische.

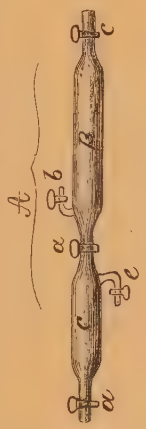
Sämtliche Reactionen, welche bei der Einwirkung von Chlor auf die Gemische zweier Gase vor sich gehen können, lassen sich, wenn mit trockenen Gasen operirt wird, nebeneinander volumetrisch bestimmen.

Der Construction eines zweckentsprechenden Apparates stellten sich manche Schwierigkeiten entgegen, die wesentlich in dem Fehlen einer zuverlässigen Sperrflüssigkeit für Chlor oder freies Chlor enthaltende Gase ihren Grund hatten.

Concentrirte Schwefelsäure, welche in vielen Fällen angewendet werden kann, bringt wegen ihres, wenn auch geringen Absorptions-

vermögens für Chlor bei quantitativen Bestimmungen schon einige Nachteile mit sich; hier lag aber ein weit misslicherer Übelstand bezüglich der Anwendung der Schwefelsäure darin, dass sich dieselbe mit vielen der zur Verwendung kommenden Gase, so namentlich denen der Reihe Cn H_{2n} und Cn H_{2n-2} direkt verbindet, mit denselben also gar nicht in Berührung gebracht werden darf. Aus diesen Gründen war ich zuerst bestrebt, die Anwendung der Schwefelsäure ganz entbehrlich zu machen.

Dies ermöglichte nebenstehender Apparat A. Derselbe ist ganz aus Glas gefertigt. B und C sind 2 Kammern von ca. 300 und 150 ccm [1]) Inhalt, die durch Hahn a miteinander in Verbindung gesetzt werden können. Die grössere wurde mit dem Gasgemenge, die kleinere mit Chlor gefüllt. Hierzu verband ich B bei Hahn b mit einer Luftpumpe, bei c mit dem das Gemisch enthaltenden Gasometer. War B leer gepumpt, so liess ich eine gemessene Menge Gas aus dem Gasometer in B einströmen. Darauf leitete ich durch C einen Chlorstrom von unten nach oben, bis alle Luft daraus entfernt war und bestimmte aus dem bekannten Inhalt von C, der jeweiligen Temperatur und dem Barometerstand die darin enthaltene Chlormenge.



Jetzt wurde Hahn a geöffnet, was, wenn vor der Reaktion erst vollständige Mischung des Chlors und des Gases herbeigeführt werden sollte, im Dunkeln geschah. — Nach der Insolirung wurde das von Chlor nicht angegriffene Gas ausgepumpt, gemessen und analysirt. Die Salzsäure wurde in einer mit Wasser gefüllten, zwischen A und der Pumpe angebrachten Vorlage aufgefangen und titrirt. Stets gingen auch Dämpfe der gebildeten Chloride mit durch die Pumpe, welche sich durch kein von mir versuchtes Absorptionsmittel aus dem aufgefangenen Gas entfernen liessen [2]). Ihre Anwesenheit machte die Analysen ungenau, was mich, besonders als noch der folgende Umstand dazu kam, bewog, die ganze Methode zu verlassen.

Trotz langer Bemühungen erhielt ich nämlich bei der Untersuchung der Einwirkung von Chlor auf Propylen-Wasserstoff und Pro-

[1]) Der Inhalt wurde durch genaues Wägen mit luftfreiem Wasser ermittelt.

[2]) Später fand sich gelegentlich, dass eine quantitative Entfernung der Chloride freilich auf etwas umständliche Weiss dadurch möglich ist, dass man sie durch conc. alcohol. Ammoniak bei 100° in Amine überführt.

pylen-Propan-Gemenge stets Resultate, welche in gar keiner Weise übereinstimmend waren. Bald hatte sich fast alles Chlor mit dem Propylen verbunden, bald fand sich, dass auch viel Wasserstoff verschwunden war. Weder aus der Verschiedenheit der angewendeten Massen noch aus Versuchsfehlern waren die Differenzen zu erklären. Der Grund schien mir schliesslich in einem verschiedenen Verhalten der angewandten Gase gegen Chlor im Dunkeln zu liegen. Ich war von der Voraussetzung ausgegangen, dass das Chlor nur im Licht wirke. Diese Annahme wurde durch die Beobachtung zweifelhaft, dass bei den Versuchen regelmässig, wenn das Chlor mit dem Gemisch längere Zeit im Dunkeln gelassen war, fast alles Chlor mit dem Propylen sich verbunden hatte, während bei Insolirung ohne oder nach nur kurzem Verdunkeln auch Wasserstoff verbraucht war. Eine sichere Untersuchung dieser eigentümlichen Erscheinung war mit dem beschriebenen Apparat nicht wohl ausführbar, da er keine direkte Beobachtung über den Verlauf der Reactionen zuliess. Die Möglichkeit einer solchen erforderte die Benutzung einer Sperrflüssigkeit.

Der fördernden Unterstützung des Herrn Professor Dr. Lothar Meyer verdanke ich einen Apparat, der die Anwendung von Schwefelsäure so weit als nötig gestattet und durch geeignete Einrichtung von den pag. 13 angeführten Übelständen in keiner Weise beeinträchtigt wird, im Gegenteil sich bei aller Einfachheit durch grosse Genauigkeit und Sicherheit auszeichnet. Mit demselben konnte einerseits die Einwirkung von Chlor auf reine Gase im Licht und im Dunkeln, andererseits auch die Einwirkung auf Gasgemische genau verfolgt und festgestellt werden. In der Form, wie er sich am besten bewährte, ist er in der beigefügten Tafel abgebildet.

Die Verticalprojection entspricht $^1/_{12}$ der natürlichen Grösse, für die Horizontalprojection ist dieser Massstab nicht ganz eingehalten, da es sich der Deutlichkeit halber empfahl, denselben für einige Teile etwas grösser zu nehmen. Glashähne und sonstige Verbindungen, die so leicht zu Versuchsfehlern Veranlassung geben, sind, soviel als möglich, vermieden.

Das dem Apparat Eigentümliche ist das in 2 Teile, A und B, zerlegbare Eudiometer E. Der obere Teil A ist aus einer einfachen Absorptionsröhre (250 mm Teilung) hergestellt, an deren unteres Ende ein sogenannter Schwanzhahn α angesetzt ist. B ist eine in ca. 600 mm geteilte oben mit einem gewöhnlichen Glashahn β versehene Messröhre. A und B sind mit demselben Massgefäss und nach dem-

selben Schema genau calibrirt (ca. 5 Vol. = 1 ccm), so dass die in dem einen abgelesenen Volumina nach der üblichen Umrechnung auf 0 ° und 1 m Dr. denen des andern direkt vergleichbar sind.

In A lässt man die Mischung der Gase oder ihrer Gemenge mit dem Chlor und nachher die Reactionen vor sich gehen. Man bedeckt es, bis man annehmen kann, dass eine gleichmässige Mischung vorhanden ist, nach dem Zugeben des Chlors mit einer schwarzen Kappe.

B dient zur Messung der Gase resp. Gasgemenge und zur Messung des Chlors. Durch einen konischen Schliff können A und B bei a leicht auseinandergenommen und wieder luftdicht zusammengefügt werden. Hülse und Konus des Schliffs müssen stets durch einen starken Gummizug oder durch eine Spiralfedereinrichtung fest zusammengehalten werden, gestatten aber bei einer solchen Vorsichtsmassregel einen ausgezeichneten Verschluss. Ein zweiter konischer Schliff führt vom Schwanz des Hahns α nach einer kleinen Sprengel'schen Quecksilberluftpumpe. — Hahn α ist so gestellt, dass, wenn das über α befindliche Stück von A mit der freien Luft oder der Pumpe communicirt, nach B hin geschlossen ist. Das Umgekehrte (Communication von B mit der Pumpe oder der Luft und Schliessung von A) findet statt, wenn α um 180 ° gedreht wird. Dreht man um 90 °, so kommen A und B in Verbindung (so dass sie ein einziges Eudiometer bilden), während nach der Pumpe hin geschlossen ist.

Der Boden der Quecksilberwanne und ihre beiden schmalen Seitenwände bestehen aus Guttapercha. In den Boden ist ein durchbohrter Gummistopfen mit seinem breiten Ende eingeschmolzen. Nach oben ragt er soweit hervor, dass E luftdicht darauf gesetzt werden kann. Durch den Boden des Tisches und den Stopfen, bis an seinen oberen Rand, geht eine kurze Glasröhre hindurch, welche unten mit einem ca. $1^1/_2$ m langen, sehr starken Gummischlauch verbunden ist, an dessen anderem Ende sich das Druckrohr g befindet. Mittelst einer über eine Rolle laufenden Schnur kann dieser beliebig gehoben und gesenkt und so jeder gewünschte Druck in E erzeugt werden. — Zwischen der Pumpe und dem Eudiometer E ist ein Kundt'sches Glasfedernsystem eingeschaltet, das mit einer Biegung vertikal nach unten, mit einer zweiten horizontal nach vorn geht. Dasselbe hat den Zweck, den Konus des Schliffs b nach allen Seiten hin beweglich zu machen, so dass er leichter in seine Hülse eingeschoben und aus derselben herausgenommen werden kann. Die Stellschrauben, welche durch den Boden des Gestells, das den ganzen

Apparat trägt, hindurchgehen, ermöglichen eine Verticalstellung des Eudiometers E, ohne dass E selbst berührt werden muss.

Dadurch, dass das Gestell und das Tischchen der Quecksilberwanne nach oben und unten verschiebbar sind, kann auch die Höhe des Ganzen und jeder seiner Teile beliebig variirt werden.

Der Gang eines Versuches ist nun folgender:

„Ganz wie bei der gewöhnlichen Gasanalyse bringt man in das mit Quecksilber gefüllte B (für welches natürlich die sogenannte Luftmessung vorgenommen wurde) die gewünschte Menge Gas, liest Druck, Volum, Barometer und Temperatur mittelst des Kathetometers ab und rechnet auf 0^0 und 1 m Dr. um. Zweckmässig wendet man stets nur soviel Gas an, dass dasselbe mit der zuzusetzenden Menge Chlor zusammen das Eudiometer A bei Atmosphärendruck nicht ganz füllt. Dann bringt man B mit der Druckvorrichtung i, g, h, bei a mit A und bei b mit der Luftpumpe in Verbindung, also in die Stellung, welche die Figur zeigt. Da Hahn β geschlossen, so lässt sich durch Drehen des Schwanzhahns α der Raum A bis β luftleer pumpen. Ist dies geschehen, so wird Communication von A nach B hin hergestellt, β geöffnet und mittelst der Druckvorrichtung alles Gas nach A gebracht, indem man, wenn das Quecksilber in E bei α steht, β und α schliesst.

Es können jetzt die beiden Teile A und B auseinandergenommen und für die Zuführung des Chlors hergerichtet werden. Man entfernt hierzu die Quecksilberwanne und ersetzt sie durch einen mit concentrirter Schwefelsäure gefüllten Glascylinder. Nachdem B von allen anhängenden Quecksilberteilchen sorgfältig gereinigt und wieder getrocknet ist, wird es mit A wie vorhin zusammengestellt. Unten lässt man B einige Centimeter tief in die Schwefelsäure eintauchen; durch α communicirt es mit der freien Luft. Man verbindet nun das Ende des Schwanzes von α bei b durch einen Gummischlauch mit einem Kalktopf und leitet von unten so lange Chlor durch B hindnrch, bis alle Luft darin verdrängt ist (ca. $^1/_2$ Stunde lang). Darauf wird bei b mit einer Klemmschraube geschlossen und das Niveau der Schwefelsäure in B mit dem im Cylinder gleichgestellt.

Zur Bestimmung des in B befindlichen Chlors hat man Volum, Barometer und Temperatur abzulesen. Öffnet man α,

so kann man eine beliebige Menge Chlor nach A (worin s. vorherg. Seite Unterdruck ist) einströmen lassen. Stellt man die beiden Säureniveau wieder gleich und liest wie oben ab, so giebt die Differenz beider Ablesungen die nach A gegangene Chlormenge. Zur Herstellung einer gleichmässigen Mischung von Chlor und Gas liess ich gewöhnlich A ca. 2 Stunden lang mit der schwarzen Kappe bedeckt; ebenso lang setzte ich darauf A dem diffusen Tageslicht aus.

Zur Ermittlung der eingetretenen Umsetzung muss das nach der Reaction vorhandene Gesammtvolum und das nach Absorption der Salzsäure bleibende Restvolum bestimmt werden. (S. auch später die Berechnung der Versuche pag. 30.)

B von Chlor und Schwefelsäure gereinigt und getrocknet, wird jetzt mit A und der Druckvorrichtung wieder in Verbindung gebracht und das Quecksilber in E bis α gedrückt. Da bei der Einwirkung von Chlor auf brennbare Gase nie eine Volumvergrösserung eintreten, das Volum nur gleichbleiben oder sich verringern kann, so wird, wenn α geöffnet wird, das Quecksilber entweder von selbst in A aufsteigen oder jedenfalls mit einem geringen Überdruck so hoch gebracht werden können, dass es auf die Teilung von A zu stehen kommt und das Volum abgelesen werden kann. Für den Druck hat man den Stand des Quecksilbers in g an der Scala von A abzulesen, was mittelst des Fadenkreuzes im Kathetometer und einer geeigneten Blendung am Eudiometer geschieht.

Durch ausgekochtes Wasser, welches man durch den Schwanzhahn einsaugt, wird die gebildete Salzsäure absorbirt, worauf unter Berücksichtigung der kleinen Wassersäule, der Wassertension und der Tension eventuell gebildeter Chloride das Restvolum wie oben bestimmt wird."

Da Salzsäure schon durch jede Spur Feuchtigkeit merklich absorbirt wird, so muss bei der volumetrischen Bestimmung derselben auf das Trocknen der Gase und der mit denselben in Berührung kommenden Glasteile die äusserste Sorgfalt verwendet werden. Für die Eudiometer A und B machte dies eine ziemlich umständliche Arbeit nötig. Nachdem sie mit Wasser, absolutem Alkohol und absolutem Äther wiederholt ausgespült waren, wurden sie in einem Dampfmantel auf 100 ° erhitzt und bei dieser Temperatur, nachdem sie jedesmal wie-

der mit ganz trockener Luft gefüllt waren, 15—20 mal ausgepumpt. Eine ausführliche Darlegung hiezu geeigneter Vorrichtungen findet sich in der Inaug. Diss. von Paul Schoop Tüb. 1880, auf welche zu verweisen hier genügen möge. Sehr unangenehm ist, dass die Eudiometer, wenn sie einigemal erhitzt waren, bei neuem Erwärmen sehr leicht zerspringen, wodurch jedesmal ein grosser Zeitverlust entsteht. Man darf daher keine Eudiometer aus sprödem oder geritztem Glas verwenden; ebenso dürfen keine Blasen an demselben sich befinden, da solche eventuell wie Linsen wirken. Gefüllt wurden die Eudiometer stets mit warmem Quecksilber.

Die Luftpumpe wurde durch Phosphorsäure-Anhydrid, welches sich in einer an die horizontale Glasfeder angeblasenen Kugel befand, trocken gehalten. Die Gase selbst waren stets in Berührung mit Chlorcalcium oder Phosphorsäure-Anhydrid. Nur solche, die längere Zeit damit zusammen waren, wurden verwendet. Dass im Übrigen alle Vorschriften, wie sie für die gasometrische Analyse sonst gelten und von Bunsen in seinen „gasometrischen Methoden“ angegeben sind, soweit sie Bezug hatten, auch hier beobachtet wurden, bedarf wohl kaum der Erwähnung.

Die Darstellung der angewendeten Gase.

Da die Wirkung des Chlors auf gasförmige Körper schon durch ganz geringe Verunreinigungen, wie speziell für Chlor und Wasserstoff nachgewiesen ist[1]), erheblich beeinflusst werden kann, so war vollständige Reinheit der zur Anwendung kommenden Gase ein Haupterfordernis.

Die Gase, wie sie nach den unten beschriebenen Methoden erhalten wurden, erwiesen sich innerhalb der Fehlergrenzen gasometrischer Analysen als genügend rein. Vor jedem Versuch wurden sie analysirt, teils von mir nach Bunsens Methode, teils hatte Herr Professor Dr. Karl Seubert die Güte sie nach dem von Lothar Meyer

[1]) Bunsen und Roscoe. Photochem. Untersuchungen. Pogg. Ann. Bd. 96. 100. 101. 108 u. 117.

und Karl Seubert angegebenen Verfahren[1]) auf ihre Reinheit zu prüfen.

Von der grossen Zahl der Analysen einige als Belege hier anzuführen, kann ich deshalb unterlassen, weil ein Teil derselben bereits an anderer Stelle veröffentlicht ist[2]).

Wasserstoff wurde aus chemisch-reinem Zink und sehr verdünnter Schwefelsäure bei Vermeidung jeder Erwärmung entwickelt. Kräftigerer Entwicklung wegen wurden dem Zink Platinstückchen beigemischt.

Kohlenoxyd wurde ganz rein aus ameisensaurer Magnesia und concentr. Schwefelsäure erhalten.

Kohlenwasserstoffe der Reihe $C_n H_{2n} + 2$ werden am reinsten nach dem von Köhnlein angegebenen Verfahren[2]) (Einwirkung von Aluminiumchlorid auf die entsprechenden Jodide im zugeschmolzenen, luftleer gepumpten Rohr) bei genauem Einhalten der angegebenen Vorschriften dargestellt. Handelt es sich aber um Herstellung etwas grösserer Quantitäten, so ist diese Methode nur für Gase, welche durch eine starke Kältemischung condensirbar sind, mit Vorteil anzuwenden, weil bei den andern der Druck im Innern des Rohrs so gross wird, dass beim Öffnen Widerwärtigkeiten zu befürchten sind. Aber auch zur Darstellung von Propan können in einer sehr starken Röhre aus schwer schmelzbarem Glas von ca. 10 mm dm und 100 ccm Inhalt nur bis zu 5 gr Propyljodid umgesetzt werden und selbst dabei ist wegen des bei der Reaction in nicht unerheblicher Menge neben dem Kohlenwasserstoff entstehenden Jodwasserstoffs beim Öffnen noch grosse Vorsicht nötig.

Zweckmässig verfährt man folgendermassen:

Nachdem die Röhre in einer Chlorcalcium-Schneemischung abgekühlt ist, stülpt man über einige Ausbauchungen der Capillare, welche vor dem Zuschmelzen derselben angeblasen wurden, ein Stück eines sehr starken Gummischlauchs und bindet dasselbe mit Eisendraht fest. Mit dem andern Ende des Schlauchstücks ist ein gebogenes, vorn zu einer feinen Spitze ausgezogenes Glasröhrchen ebenfalls fest verbunden. Das

---

1) Annalen der Chemie 226, pag. 87.

2) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 16, 560.

Gasometer, welches zur Aufnahme des Gases dienen soll, wird mit sehr heissem, lange Zeit ausgekochtem Wasser gefüllt und über Quecksilber gestellt. Man bringt nun, nachdem Schlauch und Röhrchen ebenfalls mit Wasser gefüllt sind, die Spitze des Röhrchens so unter das Gasometer, dass es eben über dem Niveau des Quecksilbers ins Wasser taucht [1]).

Bricht man die Capillare, welche innerhalb des Schlauchs sich befindet, mittelst einer Zange ab, so strömt das Gas ins Wasser. Der Jodwasserstoff wird davon absorbirt und das reine Gas steigt auf. Man lässt soviel Gas einströmen, dass noch eine dünne Wasserschicht über dem Quecksilber steht, welche nachher leicht mit Chlorcalcium weggenommen werden kann.

Grubengas stellte ich nach der gewöhnlichen Art durch Schmelzen von Natriumacetat mit Natronhydrat her, auf welche Weise man ein sehr reines Gas erhält.

Propylen wurde durch Erhitzen von 3 Teilen Thymol und 1 Teil Phosphorsäureanhydrid gewonnen. Da diese Reaction bei sehr hoher Temperatur ca. 300 ° vor sich geht, so tritt stets etwas Verkohlung ein. Wird das Gas mit Kalilauge gut gewaschen, so enthält es nur etwas Wasserstoff als Beimengung, das in der Mitte der Reaction aufgefangene jedoch nur Spuren.

Aethylen bereitete ich aus Alkohol und conc. Schwefelsäure.

Acetylen. Dieses wurde durch Zersetzen von Acetylenkupfer mit Salzsäure erhalten. Das Acetylenkupfer stellte ich durch unvollständige Verbrennung von Leuchtgas mittelst des von Jungfleisch angegebenen Apparates dar. Die Ausbeute ist sehr reichlich, besonders wenn man das Leuchtgas vor seiner Verbrennung über Äther leitet.

In Berthelots Abhandlungen [2]) und in allen Handbüchern findet sich die Angabe, das Acetylenkupfer lasse sich zur Gewinnung von Acetylen durch Mineralsäuren zersetzen. Ich versuchte nun anstatt der flüchtigen Salzsäure, die gewöhnlich benutzt wird, die nichtflüchtige Schwefelsäure anzuwenden, aber weder verdünnte noch concentrirte Säure bewirkte, ebensowenig bei höherer wie bei ge-

---

[1]) Dadurch wird verhindert, dass der Jodwasserstoff durch das Quecksilber unter Entwicklung von Wasserstoff zersetzt wird.

[2]) Ann. chim. phys. 3 t, 4 t, 5 t.

wöhnlicher Temperatur, eine auch nur einigermassen brauchbare Zersetzung. Schwache Schwefelsäure lässt das Acetylenkupfer völlig intakt, starke ruft in der Wärme eine Zersetzung hervor, bei welcher sich eine ganze Menge von Reactionsprodukten, aber fast kein Acetylen bildet. Die Zersetzung mit Salzsäure dagegen geht auf dem Wasserbad sehr glatt und regelmässig.

An dem mittelst letzterer bereiteten Acetylen machte ich eine eigentümliche Beobachtung. Die Glaswände des Gasometers, in welchem das Gas am Abend aufgefangen worden war, waren am andern Tag mit einem dicken Ansatz von Kohle bedeckt. Eine Volumveränderung war nicht eingetreten. Zwei von Herrn Professor Dr. Seubert ausgeführte Analysen ergaben ganz übereinstimmend im Verhältnis zum Wasserstoff einen grösseren Kohlenstoffgehalt, als er dem Acetylen entspricht. Der einzige bekannte gasförmige Körper, welcher ein solches Resultat hätte verursachen können, wäre Methylenoxyd CH_2O. Dieses Gas kann nicht darin vermutet werden und würde auch nicht wohl eine spontane Zersetzung erleiden. Acetylenchlorid C_2HCl, das eventuell darin enthalten sein und sich auch im Licht unter Ausscheidung von Kohle und Bildung von Salzsäure zersetzen könnte, ist deshalb ausgeschlossen, weil Salzsäure weder durch die Analyse noch durch Prüfung mit feuchtem Lacmuspapier nachgewiesen werden konnte. Nach einigen Tagen, während welcher Zeit der Kohlenbeschlag sich noch etwas vermehrt hatte, wurde das Gas wieder analysirt und erwies sich jetzt als völlig reines Acetylen. Zwei Analysen sind hier beigefügt; zwei weitere desselben Gases, S. Ann. d. Chem. 226. 110.

Es bleibt somit nur eine Erklärung, nämlich die, es haben sich bei der Zersetzung des Acetylenkupfers zugleich mit dem Acetylen noch kohlenstoffreichere, bis jetzt unbekannte, sehr labile Kohlenwasserstoffe gebildet, welche unter Ausscheidung von Kohle allmählich in Acetylen übergehen.

Es empfiehlt sich jedenfalls, frisch bereitetes Acetylen längere Zeit vor dem Gebrauch stehen zu lassen, zumal da die vermuteten Beimengungen (s. später pag. 50) eine grosse Explodirbarkeit des Gases, wenn es mit Chlor gemischt oder verpufft wird, zu bedingen scheinen.

Chlor wurde aus doppelt chromsaurem Kali und überschüssiger concentrirter Salzsäure dargestellt. Solches Chlor ist von K. Bötsch (s. dessen Inaug. Diss. Tüb. 1880) untersucht und als völlig rein erfunden worden.

Analyse von Acetylen

nachdem es 2 Tage aufbewahrt war.

Nach Bunsens Methode (v. Herrn Prof. Dr. Seubert) ausgeführt.

	Druck	Temp.	Beob. V.	Red. V.
Acetylen + O_2	0.2143	9.1 °	248.9	51.62
+ Luft + O_2	0.5226	9.4 °	554.12	279.973
Nach der Explosion	0.5050	9.2 °	537.0	262.353
— CO_2	0.48112	9.4 °	510.26	237.33

Contr. = 17.62.

$\frac{2}{3}$ Vol. Contr. = 1 Vol. Acetylen = $\frac{17.62 \cdot 2}{3}$ = 11.747 Acetylen

CO_2 = 25.022 Diff. = 0.764

$\frac{1}{2}$ Vol. CO_2 = 1 Vol. Acetylen = $\frac{25.022}{2}$ = 12.511 Acetylen.

Ein gleiches Resultat ergab eine 2te Analyse.

Analyse desselben Acetylens

nachdem es ca. 8 Tage aufbewahrt war.

Nach Bunsens Methode (von mir) ausgeführt.

	Druck	Temp.	Beob. V.	Red. V.
Acetylen	0.11398	6.3 °	165.54	18.022
+ Luft +	0.57436	5.2 °	661.79	373.00
Nach der Explosion	0.55297	6.1 °	639.59	345.94
— CO_2	0.52716	7.6 °	604.2	310.2

Contr. = 27.06.

$\frac{2}{3}$ Vol. Contr. = 1 Vol. Acetylen = $\frac{27.06 \cdot 2}{3}$ = 18.04 Acetylen.

CO_2 = 35.74.

$\frac{1}{2}$ Vol. entstand CO_2 = 1 Vol. Acetylen = $\frac{35.74}{2}$ = 17.87 Acetylen.

Aus der Contr. 18.04 (beob.) = 18.022 (angew.)

Diff. = 0.17

Aus der CO_2 17.87 (beob.) = 18.022 (angew.)

Versuche über die Einwirkung von Chlor auf reine, brennbare Gase und auf Benzol im Dunkeln und im Licht.

Wie pag. 14 erörtert, schien es angezeigt, zu untersuchen, ob Chlor auf gewisse Gase im Dunkeln eine namhafte Wirkung auszuüben im Stande ist. Dass ganz ohne Einwirkung des Lichts eine solche möglich sei, nahm ich kaum als wahrscheinlich an, vielmehr glaubte ich, der Zustand der Verbindungsfähigkeit, in welchen das Chlor oder das Gas oder beide durch das Licht versetzt werden, könne auch bei getrennter Insolation eintreten und noch eine zeitlang im Dunkeln andauern.

Haben auch Bunsen und Roscoe[1]) für Chlor und Wasserstoff gezeigt, dass eine solche Nachwirkung, wenn sie getrennt dem Licht exponirt werden, nicht stattfindet, so war durch diese Beobachtung, da wir an den Silbersalzen z. B. Körper haben, welche den durch Belichtung erzeugten Zustand längere Zeit im Dunkeln beibehalten, die Annahme einer Beeinflussung auch bei getrennter Insolation für andere Gase, wie Äthylen oder Propylen nicht ausgeschlossen.

Mit sämmtlichen Gasen stellte ich nun je 2 Versuche an. Bei dem einen setzte ich, wenn das Gas sich in A, das Chlor sich in B befand, den ganzen Apparat einige Stunden lang dem direkten Sonnenlicht aus und brachte erst in dem Augenblick, in welchem ich Hahn α öffnete, die schwarze Kappe über A, so dass Chlor und Gas bis zum Momente ihres Zusammentreffens stark belichtet waren, während ich den andern Versuch ganz im Dunkeln ausführte.

Chlor liess ich so lange nach A zugehen bis sich das Chlor-Gasgemenge in A unter Atmosphärendruck befand.

Hatte Vereinigung von Chlor und Gas stattgefunden, so ergab sich diese unmittelbar, wenn bei späterem Öffnen von α bei gleichem Druck noch Chlor nachströmte und seine Menge durch Ablesen an B gemessen wurde.

Das Eudiometer A fasst 52.272 ccm H_2O von 4.° = 265.4 Vol. so dass also ca. 5.0 Teile einem Cubikcentimeter entsprechen.

---

[1]) Photochem. Untersuchungen Pogg. Annalen Bd. 96, 100, 101, 108 und 117.

1. Versuch. **Äthan und Chlor.**

Versuch ganz im Dunkeln.

	Druck	Temp.	Beob. V.	Red. Vol.
Äthan	0.5080	4.8	181.5	90.61
Chlor vor dem Einlassen	0.7281	5.0	532.5	380.56
Chlor nach dem Einlassen	0.7280	5.1	392.0	280.23
Eingedrungenes Chlor	.	.	.	100.33
Chlor vor dem 2ten Einlassen	0.7280	5.0	386.0	275.95
Chlor nach dem 2ten Einlassen	0.7280	5.0	386.0	275.95
Eingedrungenes Chlor	.	.	.	

In A befanden sich 90.61 Vol. Methan.

Dazu giengen 100.33 Vol. Chlor.

Zusammen 190.91 Vol. in A.

A = 265.4 Vol. bei 5.1° u. 0.728 m. Dr. = 189.73 bei 0° u. 1 m. Dr.

Es hat also keine Einwirkung stattgefunden.

---

2. Versuch. **Äthan und Chlor.**

Beide Gase zuvor insolirt.

	Druck	Temp.	Beob. V.	Red. Vol.
Äthan	0.5140	5.4	174.1	87.75
Chlor vor dem Einlassen	0.7230	5.9	538.0	380.70
Chlor nach dem Einlassen	0.7230	5.9	392.5	279.55
Eingedrungenes Chlor	.	.	.	101.15
Chlor vor dem 2ten Einlassen	0.724	6.0	391.0	277.00
Chlor nach dem 2ten Einlassen	0.724	6.0	390.6	276.8
Eingedrungenes Chlor	.	.	.	.

In A befanden sich 87.75 Vol. Äthan.

Dazu giengen 101.15 Vol. Chlor.

Zusammen 188.90 Vol. Gas in A.

A = 265.4 Vol. bei 6.0° u. 0.724 m. Dr. = 188.1 bei 0° u. 1 m. Dr.

Es hat also trotz der Insolation keine Einwirkung stattgefunden.

3. Versuch. **Propan und Chlor.**

Versuch ganz im Dunkeln.

	Druck	Temp.	Beob. V.	Red. Vol.
Propan	0.4547	6.7	228.81	101.98
Chlor vor dem Einlassen	0.7286	5.8	530.5	378.5
Chlor nach dem Einlassen	0.7283	5.6	405.9	289.7
Eingedrungenes Chlor	.	.	.	88.8
Chlor vor dem 2ten Einlassen	0.7288	7.5	400.5	284.1
Chlor nach dem 2ten Einlassen	0.7299	7.5	401.0	284.8

In A befanden sich 101.98 Vol. Propan.
Dazu giengen 88.8 Vol. Chlor.
Zusammen 190.78 Vol. in A.

A = 265.4 Vol. bei 7.5° u. 0.7299 m. Dr. = 189.4 Vol. bei 0° u. 1 m. Dr.
Es hat also keine Einwirkung stattgefunden.

---

4. Versuch. **Propan und Chlor.**

Beide Gase zuvor insolirt.

	Druck	Temp.	Beob. V.	Red. Vol.
Propan	0.450	6.5	230.2	101.2
Chlor vor dem Einlassen	0.729	5.8	527.2	376.35
Chlor nach dem Einlassen	0.729	5.8	405.0	289.10
Eingedrungenes Chlor	.	.	.	87.25
Chlor vor dem 2ten Einlassen	0.729	5.8	397.0	283.4
Chlor nach dem 2ten Einlassen	0.729	5.8	396.4	283.0

In A befanden sich 101.2 Vol. Propan.
Dazu giengen 87.25 Vol. Chlor.
Zusammen 188.45 Vol. in A.

A = 265.4 Vol. bei 5.8° und 0.7290 m. Dr. = 189.0 Vol. bei 0° und 1 m. Dr.
Es hat also trotz der Insolation keine Einwirkung stattgefunden.

5. Versuch. **Äthylen und Chlor.**

Versuch ganz im Dunkeln.

	Druck	Temp.	Beob. V.	Red. Vol.
Äthylen	0.4962	6.5	276.0	133.77
Chlor vor dem Einlassen	0.7282	10.0	537.6	377.6
Chlor nach dem Einlassen	0.7282	10.0	442.0	310.5
Eingedrungenes Chlor	.	.	.	67.14
Chlor vor dem 2ten Einlassen	0.7293	10.2	432.2	303.8
Chlor nach dem 2ten Einlassen	0.7293	10.2	215.64	151.55
Chlor nach dem 3ten Einlassen	0.730	10.2	185.9	130.82

Eingedrungenes Chlor nach dem 2ten Öffnen 152.25 Vol.
„ „ „ „ 3ten „ 20.73 „
zus. 172.98 Vol.

Es befanden sich 133.77 Vol. Äthylen in A.
Dazu giengen das erstemal 67.14 Vol. Chlor.
Es befanden sich also 200.91 Vol. in A statt 186.45. (265.4 bei 10.0° und 0.7282 m. Dr.) Er hat demnach schon während des Einströmens von Chlor eine Contraction stattgefunden. Beim 2ten Öffnen strömten 152.25 Vol. Chlor nach A. Nimmt man an, die ursprünglich zugegangenen 67.14 Vol. Chlor hätten sich vollständig mit dem Äthylen verbunden, dann war eine Contraction eingetreten von $2 \times 67.14 = 134.28$ Vol. Dass 152.25 Vol. Chlor eindringen konnten kommt wieder daher, dass während des Einströmens Vereinigung stattfand. Ob noch mehr als 172.98 Vol. Chlor einzudringen im Stand gewesen wären, wurde nicht beobachtet.

Der Versuch zeigt, dass Äthylen und Chlor ganz ohne Mitwirkung des Lichts sich vereinigen können.

---

6. Versuch. **Propylen und Chlor.**

Beide Gase zuvor insolirt.

	Druck	Temp.	Beob. V.	Red. Vol.
Propylen	0.4273	7.1	207.86	85.94
Chlor vor dem Einlassen	0.7278	10.5	547.9	384.0
Chlor nach dem Einlassen	0.7278	10.0	347.0	243.2
Eingedrungenes Chlor	.	.	.	140.8

	Druck	Temp.	Beob. V.	Red. Vol.
Chlor vor dem 2ten Öffnen	0.7278	10.0	347.0	243.2
Chlor nach dem 2ten Öffnen	0.7298	10.0	229.4	161.5
Eingedrungenes Chlor	.	.	.	81.7

Zu 85.94 Vol. Propylen giengen im Ganzen 212.5 Vol. Chlor, so dass zus. 298.44 Vol. Gas nach A gegangen waren.

A = 265.4 Vol. Bei 10.0° u. 0.7278 m. Dr. = 186.3 Vol. bei 0° und 1 m. Dr.

Es hat also eine Vereinigung gerade wie bei dem vorigen Versuch stattgefunden.

---

7. Versuch. **Propylen und Chlor.**

Versuch ganz im Dunkeln.

	Druck	Temp.	Beob. V.	Red. Vol.
Propylen	0.4347	7.4	209.05	88.44
Chlor vor dem Einlassen	0.7294	7.7	534.2	378.98
Chlor nach dem Einlassen	0.7292	7.9	361.5	256.22
Eingedrungenes Chlor	.	.	.	122.76
Chlor vor dem 2ten Einlassen	0.7290	10.0	361.5	254.2
Chlor nach dem 2ten Einlassen	0.7178	11.5	232.65	160.3
Eingedrungenes Chlor	.	.	.	93.9

Es befanden sich in A 88.440 Vol. Propan.

Dazu giengen im Ganzen 205.1 Chlor.

Zusammen 293.54 Vol.

A = 265.4 Vol. bei 11.5° u. 0.7178 m Dr. = 182.85 Vol. bei 0° u. 1 m. Dr.

Es hat also auch in diesem Fall, wie bei Vers. 6 Vereinigung stattgefunden.

---

8. Versuch. **Acetylen und Chlor.**

Versuch ganz im Dunkeln.

	Druck	Temp.	Beob. V.	Red. Vol.
Acetylen	0.4948	5.6	173.7	84.22
Chlor vor dem Einlassen	0.7352	6.7	535.2	384.05
Chlor nach dem Einlassen	0.7350	7.3	393.2	281.47
Eingedrungenes Chlor	.	.	.	102.58

	Druck	Temp.	Beob. V.	Red. Vol.
Chlor vor dem 2ten Einlassen	0.7365	5.4	379.6	274.16
nach 3 Stunden				
Chlor nach dem 2ten Einlassen	0.7365	5.4	369.8	267.1
Eingedrungenes Chlor	.	.	.	7.06

Im Ganzen befanden sich 193.86 Vol. Gas in A, das bei 0° und 1 m. Dr. 191.7 Vol. Gas fasst. (A = 265.4 Vol. bei 0.7365 m. Dr. und 5.4°.)

Eine Einwirkung hatte im Laufe von 3 Stunden also nicht stattgefunden.

9. Versuch. **Acetylen und Chlor.**

Beide Gase zuvor insolirt.

	Druck	Temp.	Beob. V.	Red. Vol.
Acetylen	0.5030	8.7	176.5	86.04
Chlor vor dem Einlassen	0.7305	7.1	544.5	387.70
Chlor nach dem Einlassen	0.7305	7.1	407.8	290.35
Eingedrungenes Chlor	.	.	.	97.35
Chlor vor dem 2ten Einlassen	0.7299	5.6	391.3	279.9
nach 3 Stunden				
Chlor nach dem 2ten Einlassen	0.7299	5.6	388.4	277.8
Eingedrungenes Chlor	.	.	.	2.1

Dieser Versuch entspricht ganz dem vorhergehenden.

Zu 86.04 Vol. Acetylen giengen 99.45 Vol. Chlor, so dass sich 185.49 Vol. Gas in A befanden statt 189.8. (A = 265.4 Vol. bei 0.7299 m. Dr. und 5.6°).

Eine Einwirkung hatte also ebenfalls nicht stattgefunden.

10. Versuch. **Kohlenoxyd und Chlor.**

Beide Gase zuvor insolirt.

	Druck	Temp.	Beob. V.	Red. Vol.
Kohlenoxyd	0.5015	7.4	176.0	85.93
Chlor vor dem Einlassen	0.7298	9.1	533.6	376.7
Chlor nach dem Einlassen	0.7301	7.5	386.4	274.6
Chlor	.	.	.	102.10

Beim 2ten Öffnen des Hahns änderte sich das Vol. in B nicht. Es hatte also keine Einwirkung von Chlor auf Kohlenoxyd in A stattgefunden, denn es befanden sich darin

85.93 Vol. CO
+ 102.14 Vol. Cl_2

zus. 188.07 Vol. = 188.6 (A = 265.4 Vol. bei 7.5° u. 0.7301 m. Dr.)

Die Homologen des Äthans, das Acetylen und das Kohlenoxyd verbinden sich mit Chlor demnach wie Wasserstoff nicht, ausser unter Einwirkung des Lichts und zwar nur, wenn sie gemischt derselben ausgesetzt werden; eine getrennte Insolation ist für sie ganz ohne Wirkung. Dagegen vereinigen sich die Kohlenwasserstoffe der Reihe C_nH_{2n} und Chlor auch ganz ohne jede Mitwirkung des Lichts.[1])

Es ist wohl anzunehmen, dass dieses Verhalten für die betreffenden Kohlenstoffbindungen charakteristisch ist. Daher schien es interessant, das Benzol auf sein Verhalten gegen Chlor zu prüfen.

Bekanntlich handelt es sich bei der Frage über die Constitution des Benzols wesentlich darum, ob es der Äthylen- oder der Äthan-Reihe entsprechende Kohlenstoffbindungen besitzt. Nach obigem war zu erwarten, dass im ersteren Fall Chlor im Dunkeln einwirkt, im letzteren nicht.

In das Eudiometer A wurden einige Cubikcentimeter ganz reines trockenes Benzol gebracht. Darauf wurde so lange ausgepumpt, bis nur noch einige Tropfen davon in A vorhanden waren. Nachdem die schwarze Kappe über A gestülpt war, wurde das Chlor wie sonst zugegeben.

11. Versuch. **Benzol und Chlor.**

	Druck	Temp.	Beob. V.	Red. Vol.
Chlor vor dem Einlassen	0.7465	10.0	541.05	389.6
Chlor nach dem Einlassen	0.7465	10.0°	266.9	192.2
Eingedrungenes Chlor	.	.	.	197.4

A = 265.4 Vol. bei 0.7465 m Dr. u. 10.0° = 191.1 Vol. bei 0° u. 1 m. Dr.

[1]) Ich will nicht unterlassen zu bemerken, dass sich in der Litteratur da und dort über einzelne Gase Bemerkungen bezüglich ihres Verhaltens gegen Chlor im Dunkeln finden: dieselben sind aber ganz ungenügend und teilweise geradezu unrichtig. Gleichzeitig mit mir hat auch Herr G. Schlegel im Tübinger Laboratorium einige diesbezügliche Beobachtungen gemacht, welche bereits in einer durch Prof. Meyer veröffentl. Abhandlung angeführt sind. Ann. d. Ch. Bd. 226, S. 133.

Nach dem 2ten Öffnen änderte sich das Volum in B nicht mehr. Dass trotz der Tension des Benzols mehr Chlor in A einströmte, als es bei dem betr. Druck und Temperatur fassen konnte, rührt daher, dass sich Chlor in Benzol sehr stark löst. Die Bildung von Benzolhexachlorid sobald Belichtung eintritt lässt sich sehr schön beobachten. Nach einigen Sekunden beschlagen sich die Eudiometerwände der ganzen Länge nach mit kleinen Krystallen und die Chlorfarbe verschwindet. Ich habe diesen Versuch öfters und stets mit demselben Erfolg wiederholt.

Es zeigt also **Versuch 11, dass die Kohlenstoffbindung im Benzol der der Äthanreihe, nicht aber der der Äthylenreihe, falls der Unterschied des Verhaltens gegen Chlor massgebend ist, entspricht.**

J. Thomsen folgert bekanntlich aus seinen thermischen Untersuchungen ebenfalls 9 einfache Bindungen für das Benzol.

Die Einwirkung von Chlor auf Gemenge zweier Gase.

Analog den in der Einleitung besprochenen Verpuffungs-Versuchen liess ich eine zur vollständigen Chlorirung beider unzureichende Menge Chlor auf je zwei Gase einwirken. In mehreren Fällen nahm ich weniger Chlor, als zur möglichst einfachen Umsetzung des in geringster Menge vorhandenen Gases nöthig war.[1])

Berechnung der Versuche.

Die Berechnung der Versuche ergiebt sich leicht. Nehmen wir als Beispiel die Einwirkung von Chlor auf ein Gemenge von Propan und Wasserstoff. Es sind 3 Fälle möglich:

Erstens kann sich alles Chlor mit dem Wasserstoff verbinden nach dem Schema

$$H_2 + Cl_2 = 2\ HCl.$$

Zweitens kann alles Chlor sich mit dem Propan zu Propylchlorid umsetzen

$$C_3H_8 + Cl_2 = C_3H_7\ Cl + HCl.$$

---

[1]) Natürlich fielen die Kohlenwasserstoffe der Reihe $C_n\ H_{2n}$, da sie mit Chlor nicht gemischt werden können (s. voriges Cap.), für diese Versuche ganz weg.

Drittens können beide Umsetzungen zugleich vor sich gehen, so dass sich das Chlor auf beide Gase verteilt, was ja von vornherein erwartet wurde.

[1]) Es bezeichnen

p das Volum des angewendeten Propans,
w „ „ „ „ Wasserstoffs,
c „ „ „ „ Chlors,
x „ Gesammtvolum (p + w + c),
y „ Volum nach der Reaction,
z „ Volum nach Absorption der Salzsäure.

Im Fall 1 tritt infolge der Reaction keine Veränderung ein, wogegen eine Contraction entsteht, sobald Propan und Chlor sich umsetzen.

Findet sich demnach $x = y$, so haben sich nur Chlor und Wasserstoff verbunden.

Fall 2. Propan braucht zur einfachsten Umsetzung sein gleiches Volum Chlor. Die Hälfte dieser beiden Volumina verschwindet, indem sich ein Vol. Salzsäuregas und ein Vol. Propylchlorid bildet, welches flüssig ist.

Das durch Absorption mit Wasser verschwindende Volum ist also gleich der Contraction.

Ist demnach $x - y = y - z$ so haben wir Fall 2.

Fall 3. Ist weder $x = y$

noch $x - y = y - z$ so hat sich das Chlor auf beide Gase verteilt.

Da nun stets der Contraction ein gleiches Volum Salzsäure entspricht, so muss, was an Salzsäure mehr gebildet wurde, als der Contraction entspricht, von Wasserstoff herrühren.

Es ist $x - y =$ verbr. Propan = einem aus Propan gebildeten Volum HCl

und $\frac{x - z - (x - y)}{2}$ = verbr. Wasserstoff.

[1]) Diese Bezeichnungen sind bei der Ausführung der einzelnen Versuche in derselben Bedeutung beibehalten.

Eine Controle ergiebt sich folgendermassen. Die ursprünglich angewendeten Mengen Wasserstoff w und Propan p sind bekannt. Das Restvolum z kann nur aus den nicht angegriffenen Teilen dieser beiden Gase bestehen. Da

$$x - y \text{ Propan und } -z - \frac{(x - y)}{2} \text{ Wasserstoff}$$

verbraucht wurden, so muss

$$z = p - x - y + w - \frac{y - z - (x - y)}{2} \text{ sein.}$$

In ganz ähnlicher Weise berechnen sich die übrigen Versuche.[1])

Jedem derselben sind die Formeln, nach denen sich die Umsetzung vollziehen konnte, vorangesetzt. Am Schluss ist jedesmal eine kurze Entwicklung des Resultats gegeben. Die Tensionen der event. gebildeten Chloride im Apparate selbst durch Messung des das Chlorid enthaltenden Volums bei verschiedenem Druck und gleicher Temperatur zu ermitteln $\left(t = \frac{P' V' - P V}{V - V'}\right)$ ist wegen des grossen Einflusses der unvermeidlichen kleinen Beobachtungsfehler nicht ratsam. Diejenigen Tensionen, welche zu kennen besonders von Wert waren — wie die Versuche zeigen, sind es nur die Tensionen des Propylchlorids und eines Propylchlorid-Wassergemenges — bestimmte ich nach einem von Landolt[2]) angegebenen Verfahren. Die nachstehende Tabelle enthält die für beide zwischen 5° und 20° gefundenen Werte. Sie zeigen, dass ein Propylchlorid-Wassergemenge sich verhält, wie Regnault[3]) es fand für nicht mischbare Flüssigkeiten z. B. Schwefelkohlenstoff und Wasser: „Die Gesammttension ist etwas kleiner, als die Summe der Tensionen beider für sich.“ Der Reihe nach liess ich Chlor einwirken auf Gemische von:

Methan und Wasserstoff	*Kohlenoxyd u. Wasserstoff*
Propan und Wasserstoff	*Propan und Acetylen*
Acetylen und Wasserstoff	*Propan und Methan.*

---

[1]) Wo aus besonderen Gründen eine genaue Controle nicht in einfacher Weise erreicht werden konnte, ist jedesmal speziell darauf aufmerksam gemacht.

[2]) Ann. 6 Suppl. Bd. pag. 129.

[3]) Mém. de l'acad. 1862. 26. 715. J. B. 1863. 71.

Tension des Propylchlorids und eines Propylchlorid-Wassergemenges.

Temp.	Tens. d. $C_3 H_7 Cl$	Tens. d. $C_3 H_7 Cl + H_2 O$ beide addirt.	Tens. des Gemenges.
0°	121.5	126.09	123.8
2°	130.67	—	—
4°	142.07	—	—
5°	147.87	—	—
6°	—	—	—
7°	160.7	—	—
8°	—	—	—
9°	173.67	—	—
10°	—	189.35	185.8
11°	187.87	—	—
12°	—	206.77	202.4
13°	203.57	—	—
14°	—	—	—
15°	221.47	—	—
16°	—	—	240.8
17°	—	—	—
18°	—	—	—
20°	284.62	—	—

Um festzustellen, ob die Chlorirung successive vor sich geht, ob also, wenn z. B. das Chlor nicht, oder gerade noch hinreicht, um alles vorhandene Propan in Propylchlorid überzuführen, nur dieses und nicht etwa auch noch höhere Chlorirungsprodukte entstehen, stellte ich mit Propan und Propylen [1]) einen diesbezüglichen Vers. an.

1. Versuch. Chlor wurde nahezu soviel angewendet, dass eben beide im Folgenden angegebenen Umsetzungen vollständig vor sich gehen konnten.

$$C_3 H_8 + Cl_2 = C_3 H_7 Cl + H Cl$$
$$C_3 H_6 + Cl_2 = C_3 H_6 Cl_2$$

	Druck	Temp.	Beob. V.	Red. Vol.
Propylen	0.3633	7.0	129.86	45.99
+ Propan	0.4546	7.1	222.43	98.56
Ang. Propan	.	.	.	52.57

[1]) Dadurch dass ich ein Gas der Reihe $C_n H_{2n}$ und eines der Reihe $C_n H_{2n} + 2$ nahm konnte ich mit demselben Versuch die Frage für 2 verschiedene Gase entscheiden.

	Druck	Temp.	Beob. V.	Red. Vol.
Chlor vor dem Einlassen	0.7362	6.1	531.6	383.0
Chlor nach dem „	0.7361	6.9	329.0	281.5
Eingedrungenes Chlor	.	.	.	101.5

Nachdem zuerst im Dunkeln die Vereinigung von Propylen und Chlor vor sich gegangen war, wurde insolirt und dadurch die Verbindung von Propan mit dem Rest des Chlors bewirkt. Nach Absorption der Salzsäure durch Wasser, konnte durch Druck das Volum in A bis auf ein Minimum zum Verschwinden gebracht werden, woraus hervorgeht, dass es nur aus den Dämpfen der Chloride nicht aber aus einem der beiden Gase bestand. Hätten sich höhere Chlorprodukte als $C_3 H_7 Cl$ und $C_3 H_6 Cl_2$ gebildet, so hätte dementsprechend Gas übrig bleiben müssen.

---

2. Versuch. **Methan, Wasserstoff und Chlor.**

Chlor weniger als zur einfachen Umsetzung eines der vorhandenen Gase nötig.

$$CH_4 + Cl_2 = CH_3 Cl + HCl, \quad H_2 + Cl_2 = 2\ H\ Cl.$$

	Druck	Temp.	Beob. V.	Red. Vol.
Methan	0.51445	22.1	135.0	64.25
+ Wasserstoff	0.5961	22.0	215.0	118.62
Wasserstoff	.	.	.	54.37
Chlor vor dem Einlassen	0,73615	22.5	327.39	222.67
Chlor nach dem „	0.73615	22.5	275.49	187.37
Chlor			.	35.30
Nach der Insolation	0.7745	21.7	207.98	149.22
Nach Absorption d. Salzsäure	0.62446	21.0	192.4	111.57
Salzsäure	,	.	.	37.65

Das angewendete Vol. $x = 64.25\ CH_4 + 54.37\ H_2 + 35.30\ Cl =$ 153.92 ist nahezu gleich dem nach der Insolation $y = 149.22$.

Die kleine Differenz 3.70 rührt wahrscheinlich daher, dass eine im Apparat zurückgebliebene Spur von Feuchtigkeit etwas Salzsäure absorbirt hat. Legen[1]) wir der Berechnung x statt y zu Grund, so

[1]) Man kann auch annehmen das Chlorvolum sei zu hoch bestimmt s. 3. Versuch. Diese Annahme ist in der Zusammenstellung pag. 45 berücksichtigt (2. b.)

erhalten wir: Salzsäure x — z = 42.35 Vol. Was an Salzsäure mehr gebildet wurde, als dem Vol. des angewendeten Chlors 35.30 entspricht, kommt von umgesetztem Wasserstoff her. 42.35 — 35.3 = 7.05 Volum Wasserstoff wären demnach verbraucht worden. Diesem Volum entspricht sein gleiches Volum Chlor. Es bleiben also 35.3 — 7.05 = 28.25 Vol. Cl_2, welche an das Methan gegangen sein müssen. War dies der Fall, so haben wir 28.25 CH_3Cl + (54.37 — 7.05) H_2 + 36.00 CH_4 = 111.57 als Restvolum = 111.57 beob.

3. Versuch. **Methan, Wasserstoff und Chlor.**

Chlor weniger als zur einfachen Umsetzung eines der vorhandenen Gase nötig.

	Druck	Temp.	Beob. V.	Red. Vol.
Methan	0.4853	17.2	119.51	54.26
+ Wasserstoff	0.5643	18.5	215.45	113.87
Wasserstoff	.	.	.	59.61
Chlor vor dem Einlassen	0.7384	17.8	372.45	257.92
Chlor nach dem Einlassen	0.73865	17.8	314.47	218.07
Chlor	.	.	.	39.85
Nach der Insolation	0.77966	19.2	214.25	156.07
Nach Absorpt. d. Salzsäure	0.53077	18.4	214.2	106.55
Salzsäure	.	.	.	49.52

In diesem Falle ist x = 153.72 etwas kleiner als y = 156.07. Am wahrscheinlichsten erklärt sich diese Differenz von 2.35 Vol. aus einer etwas ungenauen Ablesung des Chlors, welche leicht kleine Fehler enthalten kann. Legen wir der Rechnung für das Gesamtvolum x das Vol. y = 156.07, für die angewendete Chlormenge also 42.2 Vol. zu Grund, so ergibt sich das für Wasserstoff verbrauchte Chlor zu 49.52 — 42.2 = 7.32 Vol. die noch übrigen 52.29 Volum Wasserstoff, zusammen mit dem aus dem Rest des Chlors = 34.88 Vol. sich berechnenden 34.88 Vol. Chlormethyl und 19.38 Vol. Methan ergeben als Restvolum 106.55 = 106.55 (beob.)

4. Versuch. **Methan, Wasserstoff und Chlor.**

Chlor weniger als zur Umsetzung von Methan in Methylchlorid und mehr als zur Umsetzung des vorhandenen Wasserstoffs nötig.

	Druck	Temp.	Beob. V.	Red. Vol.
Methan	0.4964	19.2	135.39	62.799
+ Wasserstoff	0.5635	19.1	200.11	105.395
Wasserstoff	.	.	.	42.596
Chlor vor dem Einlassen	0.73714	18.6	375.31	259.02
Chlor nach dem Einlassen	0.7372	18.3	301.79	208.50
Chlor	.	.	.	50.52
Nach der Insolation	0.7439	17.5	220.68	154.28
Nach Absorpt. d. Salzsäure	0.74427	17.4	135.2	94.60
Salzsäure	.	.	.	59.68

Das Volum x = 155.915 ist etwas grösser als y = 154.28. Nehmen wir x als genauer an[1]), so erhalten wir als Salzsäurevolum 61.315 also 10.795 Vol. mehr als Chlor angewendet wurde. Dieser Überschuss ist für Wasserstoff verbraucht worden. Wir haben also noch 31.801 Vol. H_2 im Restvolum neben 62.799 — 39.725 = 23.074 Vol. Methan und 39.725 Vol. Methylchlorid. Es ergibt sich darnach als Restvolum 94.60 = 94.60 (beob.)

---

5. Versuch. **Propan, Wasserstoff und Chlor.**

Chlor weniger als zur einfachen, aber vollständigen Umsetzung eines der beiden Gase nötig.

$$C_3H_8 + Cl_2 = \underbrace{C_3H_7Cl}_{\text{Contr.}} + HCl,\ H_2 + Cl_2 = 2\,HCl.$$

Infolge der Reaction hatte sich Flüssigkeit in A gebildet.

	Druck	Temp.	Beob. V.	Red. Vol.
Propan	0.51824	20.85	145.51	70.06
+ Wasserstoff	0.5874	21.7	211.41	115.05
Wasserstoff	.	.	.	44.99
Chlor vor dem Einlassen	0.73624	21.0	350.15	239.40
Chlor nach dem Einlassen	0.7362	21.5	300.25	204.92
Chlor	.	.	.	34.48

[1]) S. 2. Versuch. Man kann ebenso y als genauer annehmen. In der Zusammenstellung der Versuche pag. 45 ist beiden Möglichkeiten Rechnung getragen.

Salzsäurebestimmung[1]) durch Messen desselben Vol. bei möglichst gleicher Temp.[2]) vor und nach der Absorption.

	Druck	Temp.	Beob. V.	Red. Vol.
Nach der Insolation	0.85877	19.0	179.31	143.97
Nach Absorpt. d. Salzsäure	0.6531	19.6	179.7	109.5
Salzsäure	.	.	.	34.47
Tension abgezogen: Nach der Insolation	0.1712	19.8	103.88	113.4
Tension abgezogen: Nach Absorption der Salzsäure	1.1074	19.7	80.1	82.7
Tension abgezogen: Salzsäure	.	.	.	30.37

Der Schluss ergibt sich hier sehr einfach. Das gebildete Salzsäurevolum ist gleich dem angewendeten Chlorvolum 34.48 = 34.47, woraus folgt, dass alles Chlor an Propan und keines an Wasserstoff gegangen ist. — Das bei entsprechendem Druck unter Berücksichtigung der Propylchloridtension gefundene Vol. y = 113.4 steht dem berechneten y = 115.05 sehr nahe; ebenso das zur Controle beobachtete z = 82.70 = 80.6. (ber.)

---

6. Versuch. **Propan, Wasserstoff und Chlor.**

Chlor mehr als zur möglichst einfachen Umsetzung eines der beiden Gase nötig.

$$C_3H_8 + Cl_2 = \underbrace{C_3H_7Cl}_{\text{Contr.}} + HCl,$$

$$C_3H_7Cl + Cl_2 = \underbrace{C_3H_6Cl_2}_{\text{Contr.}} + HCl,\ H_2 + Cl_2 = 2\,HCl$$

Infolge der Reaction hatte sich Flüssigkeit in A gebildet.

	Druck	Temp.	Beob. V.	Red. Vol.
Propan	0.45257	20.85	111.81	47.013
+ Wasserstoff	0.5567	21.7	213.54	111.13
Wasserstoff	.	.	.	63.117
Chlor vor dem Einlassen	0.73624	21.0	432.26	295.54
Chlor nach dem Einlassen	0.7362	21.5	331.48	226.3
Chlor	.	.	.	69.24

[1]) Zur Bestimmung des absoluten Wertes von y muss das Gas sehr stark comprimiert werden, da das eventuell gebildete Chlorid unter einem partiaren Druck stehen muss, der grösser ist, als seine Tension. Ein so starker Druck liess sich im Apparat wohl erreichen, doch werden die Ablesungen leicht ungenau; ich verfuhr daher besser, indem ich auf die oben angegebene Weise die Salzsäure bestimmte.

[2]) Um A wurde ein mit Wasser gefüllter Glascylinder gelegt.

Salzsäurebestimmung durch Messen desselben Vol. bei möglichst gleicher Temp. vor und nach der Absorption:

	Druck	Temp.	Beob. V.	Red. Vol.
Nach der Insolation	0.82976	19.0	200.49	155.54
Nach Absorption d. Salzsäure	0.4701	19.6	200.2	87.81
Salzsäure	.	.	.	67.73
Restvolum abzüglich der Tension von $C_3 H_7 Cl + H_2 O$	1.0817	19.8	60.3	60.84

Das Resultat ist dasselbe, wie das des vorigen Versuchs. Zu bemerken ist, dass sogar Disubstitution des Propans eingetreten ist, ohne dass zuvor Wasserstoff und Chlor sich vereinigt haben.

Das zur Controle beobachtete Restvolum = 60.84 ist gegenüber dem berechneten = 63.117 etwas zu klein. Da sich nach der Salzsäurebestimmung neben $C_3 H_7 Cl$ auch $C_3 H_6 Cl_2$ gebildet hat, muss die abgezogene Propylchlorid-Wasser-Tension etwas zu gross sein, woraus sich der zu kleine Wert 60.84 erklärt. S. auch 11. Versuch.

---

7. Versuch. **Acetylen, Wasserstoff und Chlor.**

$$C_2 H_2 + Cl_2 = \underbrace{C_2 H_2 Cl_2}_{\text{Contr.}}, H_2 + Cl_2 = 2\ HCl$$

Chlor weniger als zur Umsetzung eines der beiden Gase nötig.

Infolge der Reaction hatte sich Flüssigkeit in A gebildet.

	Druck	Temp.	Beob. V.	Red. Vol.
Acetylen	0.3938	20.8	92.68	33.91
+ Wasserstoff	0.4666	20.4	164.54	71.43
Wasserstoff	.	.	.	37.52
Chlor vor dem Einlassen	0.7347	20.8	424.9	290.08
Chlor nach dem Einlassen	0.7347	20.8	389.92	266.19
Chlor	.	.	.	23.89

Salzsäurebestimmung durch Messen desselben Vol. bei möglichst gleicher Temp. vor und nach der Absorption.

	Druck	Temp.	Beob. V.	Red. Vol.
Nach der Insolation	0.54144	20.3	125.05	63.04
— Salzsäure	0.5393	21.2	125.55	62.83
Salzsäure	.	.	.	0.19

Wie ersichtlich hat sich gar keine Salzsäure gebildet. Alles Chlor muss sich demnach mit dem Acetylen vereinigt haben. Da die Tension des Acetylenchlorids unbekannt und eine besondere Bestimmung derselben mit Umständen verknüpft ist, der Versuch jedoch kaum Zweifel zulässt, beschränkte ich mich auf die Bestimmung der Salzsäure.

---

8. Versuch. **Kohlenoxyd, Wasserstoff und Chlor.**

$$CO + Cl_2 = CO\,Cl_2,\quad H_2 + Cl_2 = 2\,HCl$$

Chlor weniger als zur Umsetzung eines der vorhandenen Gase nötig.

	Druck	Temp.	Beob. V.	Red. Vol.
Kohlenoxyd	0.3739	16.3	85.92	30.317
+ Wasserstoff	0.5443	16.4	246.25	126.45
Wasserstoff	.	.	.	96.133
Chlor vor dem Einlassen	0.7331	15.8	391.3	271.18
Chlor nach dem Einlassen	0.7331	15.7	349.05	241.98
Chlor	.	.	.	29.2
Nach der Insolation	0.7447	14.8	218.16	154.11
Nach Absorption der Salzsäure	0.76389	15.0	136.1	98.55
Salzsäure	.	.	.	55.56

Aus 29.2 Vol. Chlor haben sich 55.56 Vol. Salzsäure gebildet. Da alle Salzsäure von Wasserstoff herrührt, so müssen $\frac{55.56}{2} = 27.78$ Vol. Wasserstoff verbraucht worden sein und ebenso viel Volum Chlor für Wasserstoff. 1.42 Vol. Chlor würden sich mit Kohlenoxyd zu Chlorkohlenoxydgas vereinigt haben.

Das nach der Insolation vorhandene Volum muss darnach aus 2×27.78 Salzsäure, 28.897 Kohlenoxyd, 1.42 Chlorkohlenoxyd und

68.35 Wasserstoff

bestehen. Es ergiebt sich $y = 154.227 = 154.11$ (beob.)

Chlorkohlenoxyd und Wasser setzen sich um nach dem Schema $COCl_2 + H_2O = CO_2 + 2\,HCl$. Die auf diese Weise entstehende Salzsäure kommt für die Rechnung nicht in Betracht, da sie sofort verschwindet. Wir erhalten als Restvolum

28.897 Kohlenoxyd, 1.42 Kohlensäure und 68.35 Wasserstoff

zusammen = 98.667 = 98.55 (beob.)

9. Vers. **Kohlenoxyd, Wasserstoff und Chlor.**

Chlor weniger als zur Umsetzung beider Gase nötig.

	Druck	Temp.	Beob. V.	Red. Vol.
Wasserstoff	0.5327	19.2	111.36	55.427
+ Kohlenoxyd	0.6092	19.1	183.73	104.6
Kohlenoxyd	.	.	.	49.173
Chlor vor dem Einlassen	0.73714	18.6	345.62	238.53
Chlor nach dem Einlassen	0.73717	18.3	273.97	189.28
Chlor	.	.	.	49.25
Nach der Insolation	0.8027	17.5	187.1	141.14
Nach Absorption der Salzsäure	0.73424	17.4	96.11	66.34
Salzsäure	.	.	.	74.80

Hier bildeten sich aus 49.25 Vol. Chlor 74.80 Vol. Salzsäure.

Die 74.80 Salzsäure entsprechen 37.40 Vol. Chlor für Wasserstoff.

Vorhanden waren 49.25 Vol. Chlor. Es müssen sich 49.25 — 37.40 = 11.85 Vol. Chlor mit Kohlenoxyd vereinigt haben. Ist dies der Fall, so wird das Volum nach der Insolation

$$y = 2 \times 37.40 \text{ Salzsäure} + 18.027 \text{ Wasserstoff} + 11.85 \text{ Chlorkohlenoxyd} + 37.323 \text{ Kohlenoxyd}$$
$$= 142.0 = \text{(beob.) } 141.14 \text{ sein.}$$

Das Restvol. z wird = 18.027 Wasserstoff + 11.85 CO_2 + 37.323 CO sein.
(s. vorigen Vers.)
= 67.2 = 66.34 (beob.)

---

10. Vers. **Kohlenoxyd, Wasserstoff und Chlor.**

Chlor weniger als zur Umsetzung beider Gase nötig.

	Druck	Temp.	Beob. V.	Red. Vol.
Kohlenoxyd	0.5178	18.9	159.3	77.147
+ Wasserstoff	0.57135	19.0	210.36	112.37
Wasserstoff	.	.	.	35.223
Chlor vor dem Einlassen	0.7348	20.0	379.23	259.65
Chlor nach dem Einlassen	0.7348	20.0	327.0	218.8
Chlor	.	.	.	40.85

	Druck	Temp.	Beob. V.	Red. Vol.
Nach der Insolation	0.7673	20.2	189.7	135.53
— Salzsäure	0.6824	20.6	139.5	88.520
Salzsäure	.	.	.	47.01
— Kohlensäure	0.7124	20.7	116.35	77.046
Kohlensäure	.	.	.	11.474

40.85 Vol. Chlor ergaben 47.01 Vol. Salzsäure.

Letztere entsprechen 23.505 Vol. Wasserstoff und ebensoviel zu dessen Umsetzung verbrauchtem Chlor. 40.85 — 23.505 = 17.345 Vol. Chlor würden sich mit Kohlenoxyd vereinigt haben.

Es sind 17.345 Vol. Chlorkohlenoxyd — 2 × 23.505 Salzsäure + 59.802 Kohlenoxyd + 11.718 Vol. Wasserstoff = 135.872 = 135.53 (beob.) = y (Vol. nach der Insolation).

Das Restvolum z ist = 17.345 CO_2 + 59.802 CO + 11.718 H_2
= 88.865 = 88.52 (beob.)

Aus den 17.345 Vol. CO Cl_2 müssen 17.345 Vol. CO_2 entstanden sein.

Zur Absorption der auf diese Weise entstandenen Kohlensäure brachte ich etwas Kalilauge in den Apparat. Es ergaben sich nur 11.474 Vol. CO_2. — Wie ich erst, nachdem ich den Apparat auseinander genommen hatte, bemerkte, war die Kalilauge so schwach, dass wohl die von mir verwendete Menge zur vollständigen Absorption der Kohlensäure neben der Salzsäure nicht ausreichte. Wohl nur aus diesem Grund wurde ihr Volum zu klein gefunden.

---

11. Vers. **Propan, Acetylen und Chlor.**

$$C_3H_8 + Cl_2 = \underbrace{C_3H_7Cl}_{\text{Contr.}} + HCl, \quad Cl_2 + C_2H_2 = \underbrace{C_2H_2Cl_2}_{\text{Contr.}}$$

Chlor weniger als zur Umsetzung eines der beiden Gase nötig.

	Druck	Temp.	Beob. V.	Red. Vol.
Acetylen	0.47384	20.8	108.79	47.904
+ Propan	0.52607	20.4	157.73	77.212
Propan	.	.	.	29.31
Chlor vor dem Einlassen	0.73467	20.8	354.15	241.77
Chlor nach dem Einlassen	0.73467	20.8	316.6	216.14
Chlor	.	.	.	25.63

Salzsäurebestimmung durch Messen desselben Vol. bei möglichst gleicher Temperatur vor und nach der Absorption.

	Druck	Temp.	Beob. V.	Red. Vol.
Nach der Insolation	0.5917	20.6	153.18	84.28
— Salzsäure	0.50913	21.0	150.5	71.16
Salzsäure	.	.	.	13.12
Als Restvol. ergiebt s. bei Abrechnung d. Propylchlorid-Wasser-Tension	0.66125	21.8	73.6	45.07

Die 13.12 Vol. Salzsäure entsprechen einem ebenso grossen zur Umsetzung von Propan verbrauchten Chlorvolum. Der Rest des Chlors = 12.51 Vol. muss sich mit dem Acetylen verbunden haben.

Es haben sich also 13.12 Vol. Propylchlorid und 12.13 Vol. Acetylenchlorid gebildet.

Eine gewisse Controle gibt die Bestimmung des Restvolums bei Abrechnung der Propylchlorid-Wasser-Tension. Dasselbe muss etwas zu klein[1]) ausfallen, wie in der That auch der Fall war. Es beträgt 45.07 statt 51.78 Vol.

Noch bemerken will ich, dass eine besondere Tensionsbestimmung von Acetylenchlorid und Propylchlorid keinen Wert gehabt hätte, da sie nach den Mengenverhältnissen verschieden ist, (s. Gmelin-Kraut I. Bd. 1. Abth. pag. 584); auch eine Bestimmung der Tension im Apparat selbst nach der pag. 32 angegebenen Formel $t = \frac{V' P' - P V}{V - V'}$ würde keine grössere Garantie geboten haben, als obige einfache Bestimmung.

---

12. Vers. **Propan, Acetylen und Chlor.**

Chlor weniger als zur Umsetzung beider Gase nötig.

	Druck	Temp.	Beob. V.	Red. Vol.
Acetylen	0.40787	18.8	101.47	38.72
+ Propan	0.52668	18.8	218.18	107.50
Propan	.	.	.	68.78
Chlor vor dem Einlassen	0.73788	19.0	432.16	298.14
Chlor nach dem Einlassen	0.73788	19.2	360.32	248.4
Chlor	.	.	.	49.74

[1]) Vergl. Vers. 6.

Salzsäurebestimmung durch Messen desselben Vol. bei möglichst gleicher Temperatur vor und nach der Absorption.

	Druck	Temp.	Beob. V.	Red. Vol.
Nach der Insolation	0.7740	17.8	179.77	130.63
— Salzsäure	0.5717	18.2	178.59	95.725
Salzsäure	.	.	.	34.905

Den 34.905 Vol. Salzsäure entspricht ein gleich grosses für Propan verbrauchtes Chlorvolum. Der Rest des Chlors = 14.835 Vol. muss sich mit Acetylen verbunden haben.

Eine Bestimmung des Restvolums wie in Vers. 11 glaubte ich unterlassen zu können. (s. folg. Vers.)

---

13. Vers. **Propan, Acetylen und Chlor.**

Chlor weniger als zur Umsetzung beider Gase nötig.

	Druck	Temp.	Beob. V.	Red. Vol.
Acetylen	0.46787	18.8	97.65	42.745
+ Propan	0.54612	18.8	172.04	87.804
Propan	.	.	.	45.059
Chlor vor dem Einlassen	0.73788	19.0	361.33	249.28
Chlor nach dem Einlassen	0.73788	19.2	294.29	202.89
Chlor	.	.	.	46.39

Salzsäurebestimmung durch Messen desselben Vol. bei möglichst gleicher Temperatur vor und nach der Absorption.

	Druck	Temp.	Beob. V.	Red. Vol.
Nach der Insolation	0.76315	17.8	150.63	107.92
— Salzsäure	0.56138	18.2	149.87	78.88
Salzsäure	.	.	.	29.04

Die 29.04 Vol. Salzsäure entsprechen einem ebenso grossen für die Umsetzung des Propans verbrauchten Vol. Chlor. Der Rest des Chlors = 17.35 Vol. hat sich mit Acetylen verbunden. Es haben sich demnach 29.04 Vol. Propylchlorid und 17.35 Vol. Acetylenchlorid gebildet. Auch hier wurde von einer annähernden Bestimmung des Restvolums abgesehen, da es so genau, dass etwaige kleine Beobachtungsfehler darnach berichtigt werden könnten, nicht bestimmt werden kann. S. Vers. 12 und Vers. 11.

14. Vers. **Propan, Methan und Chlor.**

$C_3 H_8 + Cl_2 = \underbrace{C_3H_7Cl}_{\text{Contr.}} + HCl$, $CH_4 + Cl_2 = CH_3 Cl + HCl$

Chlor weniger als zur Umsetzung beider Gase nötig.

	Druck	Temp.	Beob. V.	Red. Vol.
Methan	0.5047	21.6	135.0	63.140
+ Propan	0.5528	20.5	181 41	93.284
Propan	.	.	.	30.144
Chlor vor dem Einlassen	0.73025	22.0	344.5	232.83
Chlor nach dem Einlassen	0.73025	22.0	274.35	185.42
Chlor	.	.	.	47.41

Salzsäure-Bestimmung durch Messen derselben Vol. bei möglichst gleicher Temperatur vor und nach der Absorption.

	Druck	Temp.	Beob. V.	Red. Vol.
Nach der Insolation	0.6433	21.8	217.28	129.45
Nach Absorption der Salzsäure	0.4027	21.7	217.2	81.025
Salzsäure	.	.	.	48.425
Restvolum abzüglich der C_3H_7Cl, H_2O Tension	0.803	21.4	75.6	56.30

Das Gesammtvolum x = 140.694 (vor der Reaction) ist bedeutend grösser als das Volum y = 129.45 (nach der Reaction). Es hat also Contraction stattgefunden. Ein so hoher Druck, dass ich vor der Absorption der Salzsäure für die Bestimmung von y die Tension hätte in Abrechnung bringen können, liess sich im Apparat nicht gut herstellen.[1]) (Der Partiardruck des eventuell gebildeten Chlorids muss grösser sein als seine Tension.) Es wäre wenigstens ein Druck von 1.500 m erforderlich gewesen. Ich beschränkte mich daher auf die Bestimmung des Restvolums, in welchem relativ mehr Chlorid vorhanden ist. Da ich zur Absorption von Salzsäure 6.2 Teilstriche Wasser angewendet hatte, der von Baeyer für CH_3Cl bestimmte Absorptionscoeff. = 3.2 ist, so musste, wenn sich $CH_3 Cl$ gebildet hatte, hier eine merkliche Absorption stattfinden. Das Restvolum ergab sich, nachdem so lange geschüttelt war, bis keine Volumverminderung mehr eintrat, zu 56.3 Vol. Daraus darf man schliessen, dass jedenfalls alles $C_3 H_8$ in $C_3 H_7 Cl$ übergeführt wurde: für CH_4 bleiben dann noch 17.266 Vol. Cl_2 übrig, welche 17.266 Vol. CH_3Cl gebildet haben müssen. Davon wären ca. 4 Vol. absorbirt. Diese zu

[1]) S. Vers. 6.

Zusammenstellung der Versuche.

Nro.	Brennb. Gase.		Verh. d. brennb. Gase.	Chlor absolut.	Chlor auf 100 brb. Gas.	Verteilung des Chlors absolut.	Verteilung des Chlors relativ.	Verh. der Aff.-Constanten K : K'
2 a	C H$_4$	64.255	100.0	31.6	26.65	25.55	80.850	4.30
						6.05	19.150	Mittel = 4.72
2 b	H$_2$	54.37	84.7	35.3	29.8	29.25	82.395	
						6.05	17.605	5.14
3 a	C H$_4$	54.56	100.0	41.20	36.1	34.88	84.66	7.81
						7.30	15.34	Mittel = 7.68
3 b	H$_2$	59.61	108.7	39.85	34.9	30.18	75.73	
						9.67	24.27	7.54
4 a	C H$_4$	62.799	100.0	48.885	47.0	38.09	77.91	
						10.795	22.09	3.19
4 b	H$_2$	42.596	67.83	50.52	47.9	41.34	81.83	
						9 16	18.17	4.43
4 c				50.52	47.9	39.725	78.64	Mittel = 3.68
						10.795	21.36	3.42
5	C$_3$H$_8$	70.062	100.0	34.48	*Alles Chlor gieng an Propan.*			
	H$_2$	44.988	64.22					
6	C$_3$H$_8$	47.013	100.0	69.24	*Alles Chlor gieng an Propan. Es trat sogar Disubstitution ein, ehe Wasserstoff mit Chlor in messbarer Menge sich verbinden konnte.*			
	H$_2$	63.117	134.9					
7	C$_2$H$_2$	33.917	100.0	23.89	*Alles Chlor gieng an das Acetylen.*			
	H$_2$	37.52	110.6					
8	H$_2$	96.133	100.0	29.2	23.1	27.78	95.14	7.12
	C O	30.317	31.54			1.42	4.86	
9	H$_2$	55.43	100.0	49.25	47.1	37.40	75.94	4.07
	C O	49.17	88.7			11.85	24.06	
10	H$_2$	35.223	100.0	40.85	36.34	23.5	57.53	4.32
	C O	77.15	219.05			17.35	42.47	
11	C$_3$H$_8$	29.31	100.0	25.63	33.2	13.12	51.19	3.47
	C$_2$H$_2$	47.90	163.43			12.51	48.81	
12	C$_3$H$_8$	68.78	100.0	49.74	46.23	34.9	70.17	1.47
	C$_2$H$_2$	38.72	56.3			14.835	29.83	
13	C$_3$H$_8$	45.06	100.0	46.39	52.9	29.04	62.60	1.99
	C$_2$H$_2$	42.75	94.87			17.35	37.40	
14	C$_3$H$_8$	30.144	100.0	47.41	*Nur das überschüssige Chlor hat sich mit Methan verbunden.*			
	C H$_4$	63.14	209.5					

56.3 addirt ergeben als Restvolum 60.3 statt des sich nach der gemachten Annahme berechnenden Volums 63.14. Die Differenz von 2.8 Vol. rührt wohl daher, dass neben CH_3Cl auch etwas CH_4 absorbirt wurde.

In der vorstehenden Tabelle sind sämmtliche Versuche zusammengestellt. Die erste Spalte giebt die Nummern der Versuche an. Wo bei denselben kleine Differenzen vorhanden, sind unter a, b u. s. w. die verschiedenen möglichen Berechnungen gegeben. Die 2te Spalte enthält die Mengen der angewendeten brennbaren Gase, die 3te das Verhältnis derselben, die 4te die angewendete Chlormenge, die 5te das Verhältnis derselben zu den angewendeten Gasen, die 6te die Verteilung des Chlors, die 7te das Verhältnis der Verteilung auf 100 Chlor bezogen, die 8te endlich das Verhältnis der Verwandtschaftscoefficienten $k : k'$ (deren Berechnung s. das Folgende). —

Was in dieser Tabelle zunächst in die Augen fällt, ist, dass nicht allgemein, sondern nur bei Gemischen von Methan und Wasserstoff, Kohlenoxyd und Wasserstoff, Propan und Acetylen eine Verteilung des Chlors auf beide Gase eintrat.

Betrachten wir zunächst diese Versuche unter einem dem von Guldberg und Waage entwickelten ähnlichen Gesichtspunkt, indem wir annehmen, dass jede der möglichen Umsetzungen proportional der wirkenden Masse und einer Affinitäts-Constanten geschehe und bezeichnen wir mit

p das Volum des einen, mit
q das des andern brennbaren Gases, mit
r das des Chlors und mit
k und k′ die Verwandtschafts-Coefficienten,

so werden im ersten Augenblick die beiden möglichen Chlorirungen den Produkten

$$k\ p\ r \text{ und } k'\ q\ r$$

proportional sein. Sobald aber vom ersten Gas das Vol. x und gleichzeitig vom zweiten das Volum y, vom Chlor also $x + y$ umgesetzt ist, sind die Wirkungen proportional den Produkten

$$k\ (p - x)\ (r - x - y) \text{ und } k'\ (q - y)\ (r - x - y).$$

Da die umgekehrten Umsetzungen, d. i. die Rückbildung der Kohlenwasserstoffe und des Chlors nicht möglich sind, so werden wir die Massen der entstandenen Chloride und der Salzsäure ausser Acht

lassen können. Allgemein haben wir unter dieser Voraussetzung die Differentialgleichungen

$$\frac{d\,x}{d\,t} = k\,(p - x)\,(r - x - y)$$

$$\frac{d\,y}{d\,t} = k'\,(q - y)\,(r - x - y)$$

welche aussagen, dass die zu einer beliebigen Zeit t stattfindende Wirkung den in diesem Augenblick noch vorhandenen wirkenden Massen proportional sei.

Durch Division beider Gleichungen durch einander erhalten wir

$$\frac{d\,x}{d\,y} = \frac{k}{k'}, \frac{p - x}{q - y} \text{ oder}$$

$$\frac{d\,x}{k\,(p - x)} = \frac{d\,y}{k'\,(q - y)}$$

und durch Integration

$$\frac{1}{k}\int \frac{d\,x}{p - x} = \frac{1}{k'}\int \frac{d\,y}{q - x}$$

$$-\frac{1}{k}\,\text{log. nat.}\,(p - x) = -\frac{1}{k'}\,\text{log. nat.}\,(q - x) + \text{const.}$$

Da für die Zeit $t = 0$ auch $x = y = 0$ und zur Zeit T, wo die Umsetzung beendet ist

$x = X$, $y = Y$ ist

und $X + Y = r$, so ergiebt sich

$$\frac{1}{k'}\int_0^x \frac{d\,x}{p - x} = \frac{1}{k}\left(\text{log. nat. } p - \text{log. nat. } (p - X)\right)$$

$$\frac{1}{k'}\int_0^y \frac{d\,x}{p - x} = \frac{1}{k'}\left(\text{log. nat. } q - \text{log. nat. } (q - Y)\right)$$

und daraus

$$\frac{k}{k'} = \frac{\text{log. } p - \text{log. } (p - X)}{\text{log. } q - \text{log. } (q - Y)}$$

wo wir, da der Modulus als gemeinschaftlicher Faktor herausfällt, auch Briggi'sche statt der natürl. Logarithmen setzen können.

Berechnen wir nach dieser Gleichung aus den in obiger Tabelle aufgeführten Werten von p, q, X und Y das Verhältnis k : k′ der Affinitäts-Constanten, so erhalten wir (s. auch Tabelle): für Grubengas (k) und Wasserstoff (k′):

Nro.	
2a	k : k′ = 4.30
2b	„ „ = 5.14
3a	„ „ = 7.81
3b	„ „ = 7.54
4a	„ „ = 3.19
4b	„ „ = 3.42
4c	„ „ = 4.43

für Wasserstoff (k) und Kohlenoxyd (k′)

Nro.	
8	k : k′ = 7.12
9	„ „ = 4.07
10	„ „ = 4.32

und endlich für Propan (k) und Acetylen (k′)

Nro.	
11	k : k′ = 3.47
12	„ „ = 1.47
13	„ „ = 1.99

Diese Zahlen stimmen viel zu wenig überein, als dass wir die gemachte Voraussetzung als zutreffend betrachten dürften. Es scheint demnach die Wirkung des Chlors auf die untersuchten Stoffe den wirkenden Massen nicht proportional zu sein, wenigstens nicht unter den bei den Versuchen obwaltenden Umständen. In der That wird dies auch schon durch die Wahrnehmung unwahrscheinlich, dass in einigen der Versuche, nämlich in den mit Propan und Wasserstoff oder Grubengas angestellten, alles Chlor an das Propan ging, also die diesem Gas zukommende Constante k gegen die des Wasserstoffs oder Grubengases unendlich gross sich berechnen würde. Da ein solcher Unterschied zwischen Propan und Methan wenig wahrscheinlich ist, müssen wir eine andere Deutung der Beobachtungen zu finden suchen.

Für Wasserstoff und Chlor haben bekanntlich Bunsen und Roscoe[1]) gefunden, dass die Wirkung des Lichts mit der Zeit der Bestrahlung

[1]) Photochem. Unters. Pogg. Ann. Bd 96, 100, 101, 103 und 117.

allmählich zunimmt, bevor sie ihr, der betreffenden Lichtintensität entsprechendes Maximum erreicht. Sie haben diesen eigentümlichen Vorgang mit dem Namen „Induction“ belegt. Es unterliegt wohl kaum einem Zweifel, dass dieselbe, wie beim isolirten Wasserstoff, so auch bei seinen Verbindungen stattfinden wird. Nehmen wir dies an, so lässt sich die Thatsache, dass Propan dem Wasserstoff alles Chlor wegnimmt, aus einer sehr viel rascheren Induction erklären. Genügt für das Propan die kurze Zeit, während welcher auf den Wasserstoff noch keine bemerkbare Wirkung stattfindet, um alles Chlor zu binden, so findet der Wasserstoff einfach kein Chlor mehr, wenn er in der Lage wäre, sich mit demselben zu verbinden. Durch diese Erwägung veranlasst, habe ich einige Versuche über die Geschwindigkeit der Induction angestellt.

In die oberen Eudiometer A und A′ zweier, dem in Fig. 2 der Tafel abgebildeten, ganz ähnlichen Apparate brachte ich 2 verschiedenartige Gemenge von Chlor mit je einem brennbaren Gas.[1]) Nach gehöriger Mischung wurde Hahn α geöffnet und A und A′ insolirt. An dem Aufsteigen der Schwefelsäure in B (hervorgerufen durch die infolge der Umsetzung eintretende Contraction) konnte die Schnelligkeit der in A und A′ vor sich gehenden Reaction beobachtet werden. — Nun wurde eines der beiden eben verglichenen Gemenge mit einem dritten verglichen und so fort. — Wenn auch wohl die Intensität des Lichts die Induction der einzelnen Gase verschieden beeinflusst, so konnte auf diese Weise doch eine hinreichend sichere Beurteilung der Geschwindigkeitsverhältnisse erreicht werden. — Es stellte sich heraus, dass Propan erheblich schneller als Acetylen und Acetylen schneller als Kohlenoxyd sich verbinden. Methan und Wasserstoff habe ich, da sie keine Contraction geben, nicht untersucht; sie dürften wohl zwischen Acetylen und Kohlenoxyd zu stehen kommen. — Die beobachteten Unterschiede sind in der That so gross, dass bei den angewendeten Mengen und Mengenverhältnissen[2]) in den betreffenden Fällen recht wohl das eine Gas neben dem andern kaum zur Wirkung gelangen konnte. Eine Übereinstimmung der directen Beobachtungen mit der Oben gemachten Annahme ist nach dieser Erfahrung für keinen der Versuche überhaupt zu erwarten und wir müssen auf eine vollständige Klar-

[1]) Chlor und brennb. Gas wurden etwa zu gleichen Teilen angewendet.
[2]) ca. 25—30 ccm Gasgemisch und 5—10 ccm Chlor. S. a. pag. 16 u. pag. 23.

legung des Verlaufs derselben vorerst verzichten, da eine solche ohne genaue Kenntniss der Inductionserscheinungen nicht möglich ist. Dass in letzter Linie auch noch die Häufigkeit der Zusammenstösse der Molekeln der einzelnen Gase (und somit alle Momente von welchen diese abhängig ist) in Betracht zu ziehen sein wird, dürfte wohl nicht unwahrscheinlich sein.

Bemerkenswert ist noch, dass das Acetylen, obgleich man das Gegenteil anzunehmen geneigt sein könnte, viel langsamer inducirt wird als Propan, dass es, sowohl in reinem Zustand mit Chlor gemischt, sich langsamer als dieses verbindet, als auch, wenn es mit demselben concurrirt, weniger Chlor erhält. Beobachtet man die Aufnahme des Chlors, so sieht man dieselbe erst sehr langsam verlaufen; sobald aber ungefähr ein Volumen aufgenommen, also Dichloräthylen $C_2 H_2 Cl_2$ gebildet ist, geht sie bedeutend rascher vorwärts, wie ja auch das Äthylen selbst sehr leicht und sogar im Dunkeln Chlor addirt. Es sind jedoch auch Fälle zur Beobachtung gekommen, in welchen das Acetylen auf das Chlor sehr heftig einwirkt. Berthelot[1]) sagt vom Acetylen: „Mêlé au chlore, il détone presque aussitôt avec dépôt de charbon, même sous l'influence de la lumière diffuse“ und an anderer Stelle: „L'acétylène, mêlé de chlore, peut, soit détoner avec dépôt de charbon, soit s'unir au chlore à volumes égaux.“ So oft ich Gelegenheit dazu gehabt hätte, konnte ich doch nie bei reinem Acetylen, wenn es mit Chlor gemischt wurde, eine Detonation oder etwas ähnliches constatiren. Stets fand eine ganz ruhige Verbindung statt. Es scheint, dass die Explodirbarkeit, welche auch G. Schlegel[2]) beobachtete, eine Folge der Gegenwart jener labilen Kohlenwasserstoffe ist, deren Existenz ich (diese Abhandlung pag. 21) wahrscheinlich gemacht habe. Leider stand mir kein unreines Acetylen mehr zu einem diesbezüglichen Versuche zu Gebot.

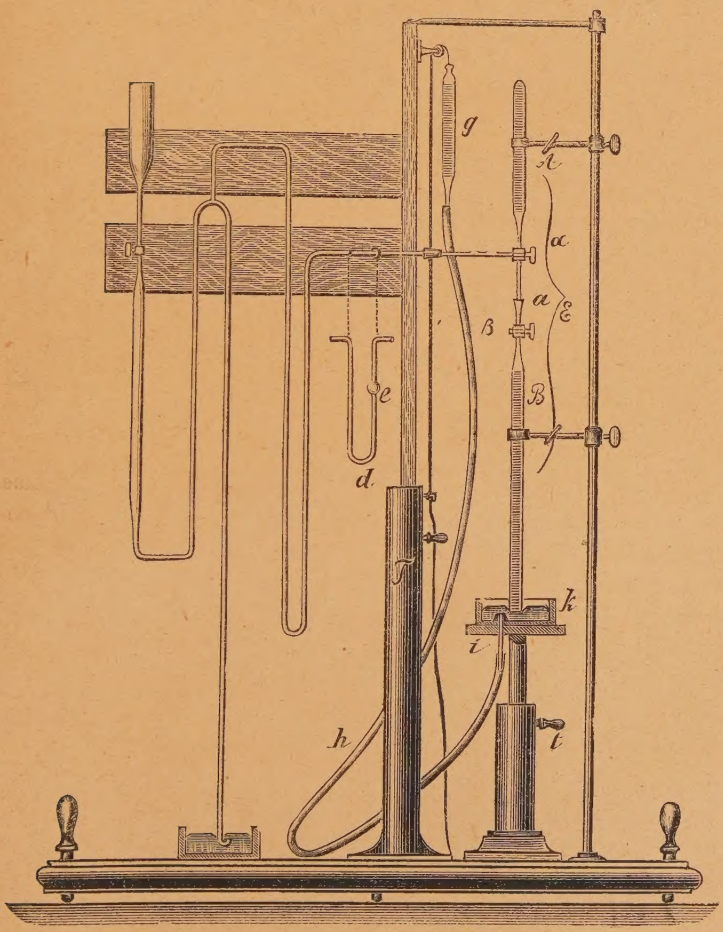
Die wesentlichsten Resultate der vorliegenden Arbeit lassen sich kurz dahin zusammenfassen:

1) Kohlenwasserstoffe der Reihen $C_n H_{2n+2}$ und $C_n H_{2n-2}$ sowie Wasserstoff und Kohlenoxyd verbinden sich mit Chlor nur wenn sie mit demselben gemischt dem Licht ausgesetzt werden, die Verbindung von Chlor mit Kohlenwasserstoffen der Reihe $C_n H_{2n}$ geht aber ganz ohne Mitwirkung des Lichts vor sich.

---

[1]) Ann. Chim. phys. 3 t 67 pag. 52.

[2]) Ann. der Chemie Bd. 226, pag. 155.

2) Das Benzol verhält sich gegen Chlor analog den Kohlenwasserstoffen der Reihe $C_n H_{2n} + 2$ und nicht analog denen der Reihe $C_n H_{2n}$.

3) Das Guldberg-Waage'sche Gesetz in der für nicht umkehrbare Reactionen gültigen Form ist auf Reactionen, welche bei der Einwirkung von Chlor auf brennbare Gase vor sich gehen, direct jedenfalls nicht anwendbar.